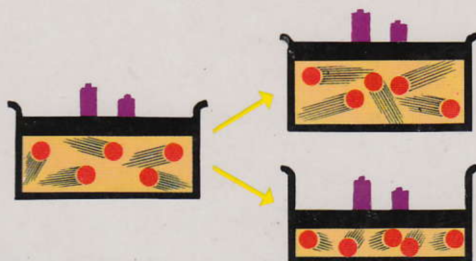
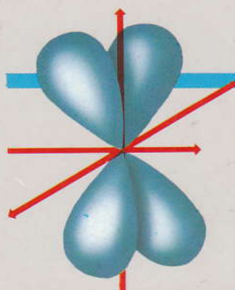
ILIUSTRUOTAS ŽINYNAS

CHEMIJA

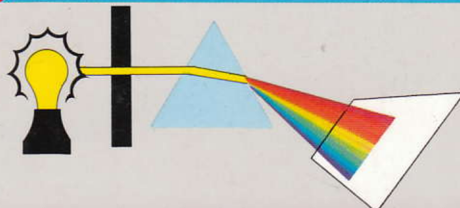
MATERIJA







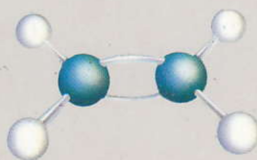
ATOMAI IR ELEMENTAI

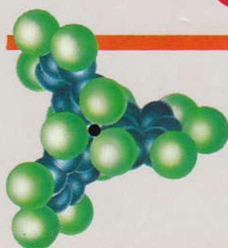


CHEMINIAI JUNGINIAI

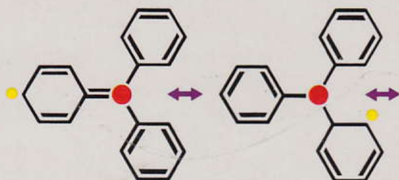




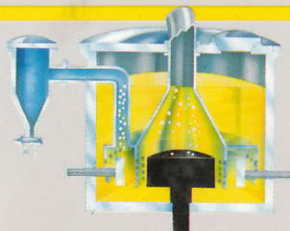


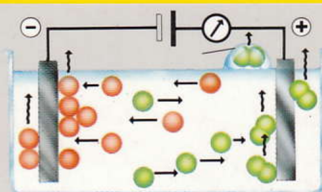


MOLEKULINĖS STRUKTŪROS



ELEKTROCHEMIJA





ŠVIESA

TURINYS

Materija

Materijos ir masės sąvokos sunkiai apibrėžiamos. Kadangi vakuume materijos nėra, masė yra tai, kas užpildo erdvę ir turi tūrį. Masę sudaro:

1. *Elementai* (*pagrindinės sudedamosios dalys*), kuriuos sudaro tik viena materijos rūšis iš labai mažų dalelių — *atomų*. (Šiuo metu žinoma daugiau nei šimtas elementų.)

2. *Junginiai*. Jie susidaro iš dviejų ir daugiau cheminių elementų, esant įvairiausiems deriniams. Mažiausios jų sudėtinės dalys, dar turinčios to junginio savybes, yra *molekulės*. (Šiandien žinoma šimtai tūkstančių junginių.)

Masių dėsniai

Materijos sandarai būdingi tam tikri *dėsningumai*, kuriuos, laikui bėgant, nustatė mokslininkai.

Lavuazjė: Masės tvermės dėsnis

Reakcijos produktų masių suma lygi pradinių medžiagų masių sumai (žr. 1 pav.).
— Susijungus 12 g anglies ir 32 g deguonies, gaunama 44 g anglies dioksido (CO_2).

Branduolinėse reakcijose, kuriose masės sumažėjimo metu gaunama energija, taikoma Einšteino lygtis:

$$E = mc^2;$$

m — gramo masė, c — šviesos greitis ($2{,}9979 \times 10^{10}$ cm/s), E — masės mažėjimo metu išsiskirianti energija džauliais. Tokiu būdu masės bei energijos tvermės dėsniai remiasi vienu vieninteliu dėsniu, kuris susieja izoliuotos sistemos bendrą masę ir bendrą energiją.

Materijos negalima nei gauti, nei sunaikinti, ją galima tik pertvarkyti.

Šis klasikinis dėsnis taikomas visiems cheminiams virsmams.

Prustas: Pastoviųjų santykių dėsnis

Du ar daugiau elementų visada jungiasi pastoviais masių santykiais (žr. 2 pav.).
— 71 g chloro susijungus su 16 g deguonies, gaunama 87 g dichloroksido (Cl_2O).
— 17,75 g chloro susijungus su 4 g deguonies, gaunama 21,75 g dichloroksido (Cl_2O).

Jeigu į tam tikrą vieno elemento kiekį pridėsime didelį perteklių kito elemento, perteklinaus dalis nereaguos: reaguojant 180 g anglies (perteklinaus) ir 320 g deguonies, susidarys 440 g anglies monoksido (CO), o 60 g anglies liks.

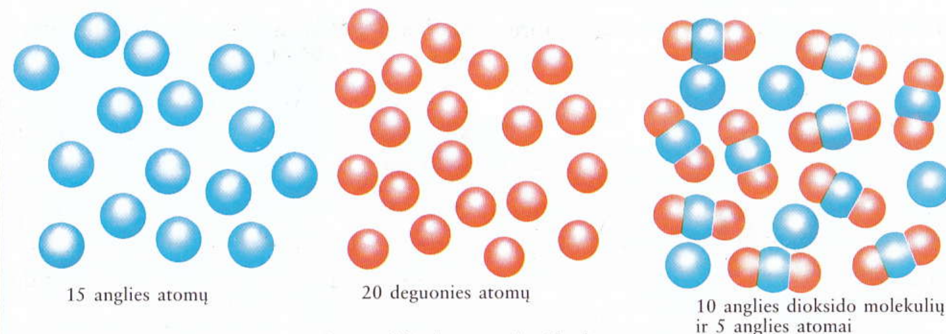
Daltonas: Kartotinių santykių dėsnis

Skirtingi vieno elemento kiekiai, sudarantys įvairius junginius su tam tikru kito elemento kiekiu, vienas kitą atitinka nedidelių, sveikųjų skaičių santykiu (žr. 3 pav.).
— Dviejų svarbių oksidų — sieros dioksido (SO_2) ir sieros trioksido (SO_3) — atveju skirtingų deguonies kiekių santykis yra 2:3, kai tuo tarpu sieros kiekis nepakinta.
— Alavas sudaro du skirtingus chloridus: alavo chloridą ($SnCl_2$) ir alavo tetrachloridą ($SnCl_4$). Pastovus alavo kiekio santykis su besikeičiančiu chloro kiekiu yra 2:4 arba 1:2.

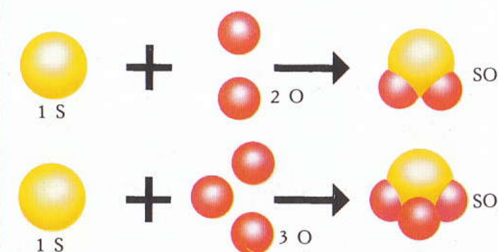
Richteris: Abipusių santykių dėsnis

Dviejų elementų junginiuose tų elementų kiekių santykis atitinka santykį, kuriuo jie jungiasi su trečiuoju elementu (žr. 4 pav.).
— Vandenilis ir chloras sudaro junginius su anglimi. Pirmasis junginys sudaro metaną (CH_2), antrasis — anglies tetrachloridą (CCl_4). Abu elementai reaguoja su tuo pačiu anglies kiekiu santykiu 4H-4Cl, t. y. H-Cl. Jungdamiesi tokiu pačiu santykiu, vandenilis ir chloras sudaro druskos rūgštį (HCl).

Masių dėsniai



1 pav. Masės tvermės dėsnis



1 sieros atomas + 2 deguonies atomai = 1 sieros dioksido molekulė

$$\frac{1\ S}{2\ O} = \frac{32{,}064\ g\ S}{2\cdot 15{,}999\ g\ O} = \frac{8{,}016\ g\ S}{8{,}000\ g\ O}$$

1 sieros atomas + 3 deguonies atomai = 1 sieros trioksido molekulė

$$\frac{1\ S}{3\ O} = \frac{32{,}064\ g\ S}{3\cdot 15{,}999\ g\ O} = \frac{5{,}344\ g\ S}{8{,}000\ g\ O}$$

2 pav. Pastoviųjų santykių dėsnis

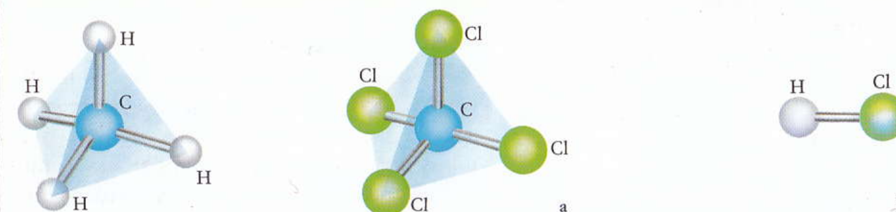
skirtingų deguonies ir vienodų sieros kiekių santykis

ekvivalentinė sieros masė sieros diokside SO_2 lygi 8,016 g

ekvivalentinė sieros masė sieros triokside SO_3 lygi 5,344 g

$$\frac{2\cdot 15{,}999}{3\cdot 15{,}999} = \frac{2}{3}$$

3 pav. Kartotinių santykių dėsnis



$$\frac{4H}{1C} = \frac{4\cdot 1{,}008\ g\ H}{12{,}011\ g\ C}; \quad \frac{4Cl}{1C} = \frac{4\cdot 35{,}45\ g\ Cl}{12{,}011\ g\ C}$$

$$\frac{4H}{4Cl} = \frac{4\cdot 1{,}008\ g\ H}{4\cdot 35{,}45\ g\ Cl} = \frac{1H}{1Cl}$$

$$\frac{1H}{1Cl} = \frac{1{,}008\ g\ H}{35{,}45\ g\ Cl}$$

4 pav. Abipusių santykių dėsnis: a) vandenilio ir chloro kiekių santykis su tuo pačiu anglies kiekiu; b) kiekių santykis vandenilio ir chloro junginyje

Junginiai ir mišiniai

Cheminių junginių susidarymas iš įvairių paelementų nėra atsitiktinis, bet remiasi tiksliais dėsniais. Junginiuose juos sudarančių elementų savybių nebelieka. Tuo tarpu *mišiniuose* elementai išsaugo šias savybes nepriklausomai nuo panaudotų elementų kiekio. Daugelyje junginių, į kurių sudėtį įeina elementai, kiekvienas elementas pasižymi jam būdinga elgsena. Tuo remiasi *ekvivalentinės masės* principas.

Cheminė ekvivalentinė masė yra tam tikras vieno elemento kiekis, kuris reaguoja su 8 g deguonies. Tai kiekvienu atveju priklauso nuo konkretaus junginio.

— Sieros dioksidė (SO_2) ekvivalentinė sieros masė lygi 8,016. Tai reiškia, kad 8,016 g sieros reaguoja su 8 g deguonies.
— Sieros trioksido (SO_3) atveju 5,344 g sieros reaguoja su 8 g deguonies. Cheminė ekvivalentinė sieros masė lygi 5,344 g (žr. p. 7, 2, 3 pav.).

Atitinkant pastoviųjų santykių dėsnį, elementai jungiasi pagal jų cheminę ekvivalentinę masę. Kartotinių santykių dėsnis teigia, kad atskirų elementų ekvivalentinės masės yra nevienodos.

Molekulinė masė

Molekulinės masės arba *molekulės svoris* nusako bet kokio junginio vienos molekulės masės santykį su viena dvyliktąja anglies izotopo ^{12}C masės dalimi.
Vandens molekulės svoris, kuris lygus 18,016, reiškia, kad viena vandens molekulė 18,016 kartų sunkesnė už vieną dvyliktąją anglies atomo dalį.

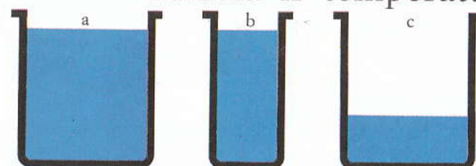
Vienas molis arba grammolekulė reiškia tam tikrą medžiagos kiekį, kurio masė (gramais) atitinka molekulinę masę. Vienas molis vandens lygus 18,016 g.

Šiluma ir temperatūra

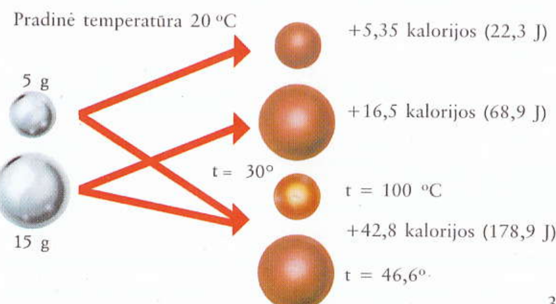
Šiluma yra viena iš daugelio energijos pasireiškimo formų ir gali atlikti darbą. Be terminės energijos, dar žinoma mechaninė, elektros, cheminė, šviesos energija ir daug kitų. Pagal makroskopinėms sistemoms taikomą *energijos virsmo principą* viena energijos rūšis gali būti paversta kita energijos rūšimi. Besiplečiančių dujų energija atlieka darbą. Elektrinėse mechaninę energiją pakeičia elektros energija. Pastarąją elektros variklis paverčia mechanine, o per elektrinę varžą — termine energija. Energijai matuoti naudojami įvairūs vienetai, pvz., *džaulis*.

Temperatūra. Ji yra kūno šiluminės būsenos fizikinis matas. Matuojant temperatūrą, paprastai naudojamas kūnų terminio išsiplėtimo fenomenas. Kadangi, pakėlus temperatūrą, padidėja tūris, tai jo padidėjimas yra netiesioginis temperatūros matas. Tai žinant, sudaroma termometro skalė. Gyvsidabrio termometrui suteikiama terminė pusiausvyros būsena, iš pradžių pasitelkus tirpstantį ledą, vėliau — verdantį vandenį. Abi šios terminės būsenos yra pamatiniai skalės taškai. Intervalas, esantis tarp taškų, padalijamas į vienodas atkarpas — *laipsnius*. Celsijaus skalėje intervalas dalijamas į 100 tokių atkarpų (simbolis — °C). 0 atitinka ledo tirpimo temperatūrą, o 100 — vandens virimo temperatūrą (žr. 5 pav.).
Temperatūra glaudžiai siejasi su šiluma, t. y. su šalčio ir šilumos pojūčiais, kuriuos sukelia skirtingi kūnai, ir tai sąlygoja terminis kūnų laidumas. 1 ir 2 paveikslai supažindina su šilumos ir temperatūros sąryšiu. Pirmame paveiksle a ir b indeliuose skysčio kiekis yra nevienodas, nors skystis abiejuose indeliuose yra vienodo lygio, tuo tarpu b ir c indeliuose vienodo skysčio kiekio lygiai skiriasi.
5 g ir 15 g geležies rutuliukų (2 pav.) pradinė temperatūra 20 °C. Tiek vienam, tiek

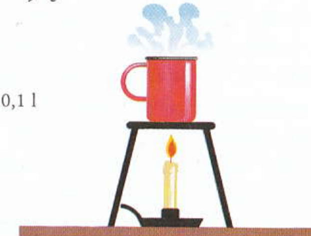
Šiluma ir temperatūra. Dujų dėsniai



1 pav. Nevienodi skysčių kiekiai gali būti vienodo lygio (a, b), vienodi skysčių kiekiai gali būti nevienodo lygio (b, c).

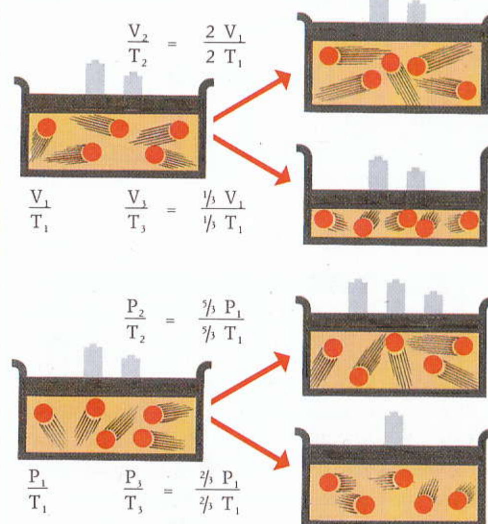


2 pav. Nevienodos masės (skirtingos masės geležies rutuliukai) sąlygoja nevienodą šilumos kiekį bei temperatūros dydį.

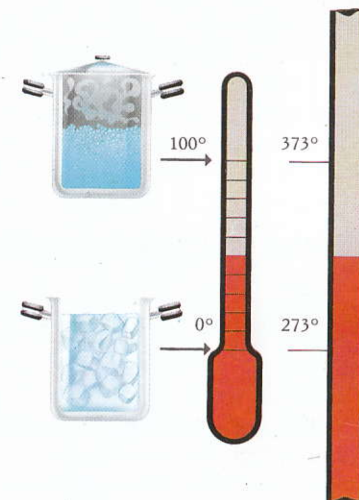




3 pav. Nevienodam medžiagos kiekiui pašildyti reikia nevienodo ir šilumos kiekio. Mažas vandens kiekis užverda ant mažesnės, didesnis — ant didesnės liepsnos.



4 pav. Sistemoje, kurioje dujų masę veikia pastovus slėgis, *V* yra tiesiog proporcingas *T*. Molekulių susidūrimų skaičius išlieka nepakitęs. Kai *V* yra pastovus, *P* tiesiog proporcingas *T*. Susidūrimų skaičius kinta priklausomai nuo slėgio.



5 pav. Termometro padalijimo į šimtą laipsnių išeities taškai yra ledo ir vandens mišinys (0 °C) bei verdančio vandens ir vandens garų mišinys (100 °C).

kitam suteikus vienodą šilumos kiekį (42,8 kalorijos), lengvesnio rutuliuko temperatūra pakils iki 100 °C, sunkesnio — iki 46,6 °C. *Vienodas šilumos kiekis sąlygoja nevienodą temperatūros pakilimą.* Norint pakelti temperatūrą 10 °C, nuo 20 °C iki 30 °C, pirmajam rutuliukui reikėtų suteikti 5,35, antrajam — 16,05 kalorijos šilumos. *Skirtingas šilumos kiekis sąlygoja vienodą temperatūros pakilimą.*

Specifinė šiluma yra tam tikras šilumos kiekis, reikalingas 1 g medžiagos temperatūrai pakelti 1 °C. Geležies specifinė šiluma lygi 0,17 cal/°C x g. Norint 1 g geležies temperatūrą pakelti 1 °C, reikia 0,17 kalorijos. (1 kalorija yra tam tikras šilumos kiekis, reikalingas 1 g vandens temperatūrai pakelti 1 °C.).

Tankis

Medžiagos *absoliutusis tankis* yra jos tūrio vieneto masė. Matavimo vienetas gaunamas masę padalijus iš tūrio vieneto. Jeigu masė pateikiama g, tūris — cm^3, tankis matuojamas g/cm^3 arba g/ml.

— 1 cm^3 vandens, kurio masė lygi 1 g, tankis bus 1 g/cm^3, gyvsidabrio tankis — 13,6 g/cm^3 (vadinasi, 13,6 g gyvsidabrio tūris lygus 1 cm^3). Švino tankis — 11,34 g/ml (11,34 g švino tūris lygus 1 ml), o eterio tankis — 0,78 g/ml (vadinasi, 1 ml eterio masė yra 0,78 g).

Specifinis svoris išreiškia medžiagos tūrio vieneto svorį. Matavimo vienetas yra svorio vienetas, padalytas iš tūrio vieneto.

— 1 cm^3 vandens, kurio masė 1 g, sveria 1g/cm^3. 1 cm^3 gyvsidabrio sveria 13,6 g, vadinasi, jo specifinis svoris lygus 13,6 g/cm^3. Tankis ir specifinis svoris išreiškiami tokiais pat dydžiais, tik skirtingais vienetais.

Medžiagos santykinis tankis kitos medžiagos atžvilgiu yra vienos medžiagos masė, padalyta iš kitos medžiagos masės, esant vienodam tūriui.

— Santykinis gyvsidabrio tankis vandens atžvilgiu yra

$$\frac{13{,}6\ g/cm^3}{1\ g/cm^3} = 13{,}6\,.$$

(Tai taikytina tik homogeniniams kūnams.)

Dujų *A* tankis dujų *B* atžvilgiu yra dujų *A* masė, padalyta iš dujų *B* masės, esant vienodam tūriui, slėgiui ir temperatūrai.

Slėgis

Tai paviršių vertikaliai veikiančios jėgos ir ploto vieneto santykis.

Slėgio matavimo vienetai yra paskalis arba baras. 760 mm gyvsidabrio stulpelio svoris, esant 0 °C ir 1 cm^2 ploto, atitinka 1013 mbar = 760 Torr slėgio.

Tai atitinka jūros lygio vidutinį atmosferos slėgį. 10^5 Pa = 1 bar/1hPa = 1 mbar.

Ta pati jėga priklausomai nuo jos veikiamo paviršiaus gali sudaryti skirtingą slėgį. Pvz., smaila vinis lengvai įkalama į sieną (sumažintas paviršius).

Dujų dėsniai

Boilio dėsnis

Kai temperatūra pastovi, to paties dujų kiekio tūris yra atvirkščiai proporcingas slėgiui.

$$P_1V_1 = P_2V_2 = P_3V_3 = \ldots\ PV = \text{const};$$

čia V — dujų tūris, P — dujas veikiantis slėgis. Slėgį nustatyti galima cilindriniame inde su judančiu stūmokliu (žr. 2 pav.).

Daltono parcialinio slėgio dėsniai

1. *Dujų mišinio atskirų dujų slėgis lygus tokiam slėgiui, kuris susidarytų, jeigu, esant tai pačiai temperatūrai, tik šios dujos užpildytų visą dujų mišinio užimamą erdvę.*
2. *Bendras mišinio slėgis lygus atskirų parcialinių slėgių sumai.* (žr. 3 pav.).

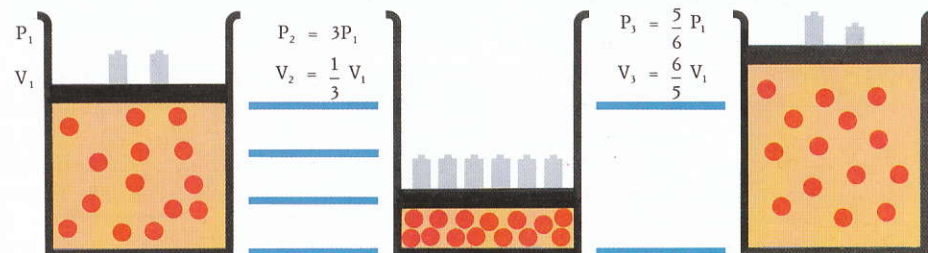
Grahemas: Dujų plėtimasis

Dujų plėtimosi greitis atvirkščiai proporcingas kvadratinei šakniai iš jų tankio (žr. 4 pav.).

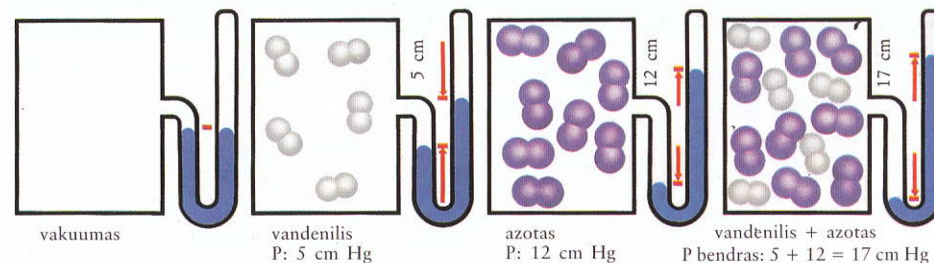
Tankis; dujų dėsniai



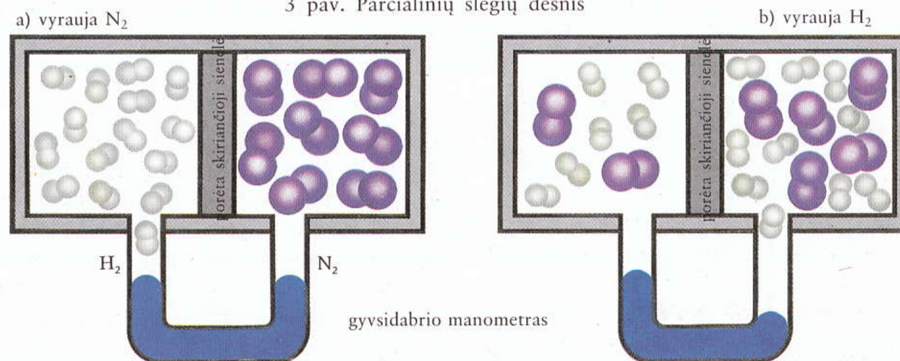
1 pav. Skirtingos medžiagos: vienoda masė ir svoris, tačiau skirtingas tūris.



2 pav. Boilio dėsnis: kai temperatūra ir masė pastovios, tūris yra atvirkščiai proporcingas slėgiui.



3 pav. Parcialinių slėgių dėsnis



4 pav. H_2 ir N_2 sumaišymas difuzijos būdu. Kairėje: iš pradžių, dešinėje: vėliau. Kadangi H_2 tankis yra mažesnis, jis lengviau ir plinta. Slėgis sumažėja pirmoje srityje ir padidėja gretimoje.

Šarlio ir Gei-Liusako dėsniai

1. *Kai dujų slėgis pastovus, vienodo dujų kiekio tūris tiesiog proporcingas absoliučiajai temperatūrai* (žr. p. 9, 4 pav.).

— Pakėlus temperatūrą 1 laipsniu, pradinis tūris padidėja $\frac{1}{273}$-ąja, t. y. vieno litro tūris galiausiai sudaro $1 + \frac{1}{273}$-ąją litro. Bendruoju atveju galioja, kad pradinio tūrio V temperatūrai pakilus t °C, galutinis tūris sudaro:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \ldots \frac{V}{T} = \text{const.}$$

Analogiškai nukritus temperatūrai 1 °C, tūris sumažėja $\frac{1}{273}$-ąja. Absoliučiojo nulio taškas (— 273 °C) yra išeities taškas absoliučiosios temperatūros skalės, kurios laipsniai vadinami kelvinais (K).

2. *Kai tūris pastovus, to paties dujų kiekio slėgis tiesiog proporcingas absoliučiajai temperatūrai* (žr. p. 9, 4 pav.).

— Pakėlus temperatūrą 1 laipsniu, slėgis padidėja $\frac{1}{273}$-ąja pradinio slėgio.

Universalioji dujų būsenos lygtis

Universalioji idealiųjų dujų lygtis

Idealiųjų dujų molekulės neturi tūrio ir tarp jų neveikia tarpusavio jėgos. Idealiosiose dujose slėgio, tūrio ir temperatūros santykis yra toks:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{PV}{T} = \text{const.}$$

Esant 0 °C (= 273 °K) temperatūrai ir 1 atmosferos slėgiui (t. y. normaliomis sąlygomis), bet kokių dujų 1 molio tūris lygus 22,4. Todėl

$$\frac{PV}{T} = \frac{1\ \text{atm} \times 22{,}4\ \text{l}}{273\ ^0\text{K}} = R.$$

Esant n molių, tai reiškia:

$$\frac{PV}{T} = nR.$$

Universalioji dujų konstanta *R* priklauso tik nuo matavimo vienetų. Naudojant atmosferas, litrus ir °K, *R* įgauna tokią reikšmę: *R* = 0,08205 atm x 1/mol x °K.

Normaliomis sąlygomis bet kokių dujų 22,4 litrai atitinka vieną molį (molinis tūris).

— 1 molis vandenilio (H_2) sveria 2,016 g, o jo tūris normaliomis sąlygomis lygus 22,4 l.

Gei-Liusako dėsnis

Cheminės reakcijos metu reaguojančių dujų tūriai sutinka vienas su kitu ir su reakcijoje pasigaminusių dujinių produktų tūriais kaip nedideli sveikieji skaičiai (žr. 1 pav.).

— Kai 2 litrai vandenilio reaguoja su 1 litru deguonies, gaunama 2 litrai vandens garų.

— Reaguojant vandeniliui su chloru, gaunamas vandenilio chloridas; iš 1 litro H ir 1 litro Cl gauname 2 litrus HCl. Taip įrodoma, kad dujinėse reakcijose tūrio santykis atitinka molekulių santykį.

Avogadro dėsnis

Vienoduose *skirtingų dujų tūriuose*, esant tam pačiam slėgiui ir vienodai temperatūrai, yra *vienodas molekulių skaičius*. Šis esminis dėsnis taikomas nustatant bet kurios medžiagos molekulių, atomų, jonų skaičių grammolekulėse, gramatomuose, gramjonuose. Neįprastai didelė šio skaičiaus reikšmė lygi 6,023 x 10^{23} molekulių.

Dujų dėsniai

2 tūriai vandenilio + 1 tūris deguonies = 2 tūriai vandens garų

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

1 litras vandenilio + 1 litras chloro = 2 litrai vandenilio chlorido

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$$

2 x 22,4 litrų sieros dioksido + 22,4 litrai deguonies = 2 x 22,4 litrų sieros trioksido

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3$$

1 tūris azoto + 3 tūriai vandenilio = 2 tūriai amoniako

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

1 pav. Reaguojančių medžiagų ir reakcijose susidarančių produktų masių santykis būdingas tik kietoms, skystoms medžiagoms bei dujoms. Tūrių santykis būdingas tik dujoms.

Atomai

Mažiausia elemento dalelė, dar turinti to elemento chemines savybes, yra *atomas*. Mažiausias cinko grūdelis turi cinko savybes. Grūdelį skaidant dar smulkiau, gaunami *atomai*, kurie vis dar yra cinkas, kadangi jie išlaiko cinkui būdingas savybes. Vidutinis atomo skersmuo svyruoja nuo 1 iki 5 x 10^{-8} cm — dešimtmilijoninės vieno milimetro dalies. Skirtingų elementų atomai paprastai žymimi pirmąja (arba dviem pirmosiomis) lotyniško pavadinimo raide. Vandenilį žymime raide H (lotyniškas pavadinimas *Hydrogenium*), *natrį* — simboliu Na.

Atomo sandara

Atomą sudaro *branduolys*, aplink kurį skrieja *elektronai*. Tai labai mažos, beveik besvorės, neigiamo krūvio dalelės. (Elektronas yra pagrindinis elektros krūvio vienetas.) Branduolį sudaro įvairios dalelės. Svarbiausios jų — protonai ir neutronai. Vieno *protono* masė atitinka maždaug vieną atominės masės vienetą. Jo teigiamo krūvio absoliučioji vertė yra tokio pat dydžio, kaip ir elektrono krūvis. *Neutronų* masė panaši į protonų, bet neutronai neturi krūvių.

Elementariųjų dalelių (elektronų, protonų, neutronų) simboliai yra tokie: elektronas $^{-1}_{0}e$ (arba ē); protonas $^{1}_{1}H$ (arba H^+); neutronas $^{0}_{1}n$ (arba n). Branduolio skersmuo yra apie 10^{-12} cm — šimtamilijoninė vieno milimetro dalis.

Atominis skaičius. Kiekvienam elementui būdingas ir raide *Z* žymimas skaičius parodo atomo branduolyje esančių protonų skaičių. Jeigu elementas neutralus, jame yra vienodas protonų ir elektronų skaičius. Vykstant įprastiems cheminiams virsmams, branduolio elementų skaičius nekinta, tik elektronų skaičius gali padidėti ar sumažėti arba atomas pasidalija elektronus su kitais atomais.

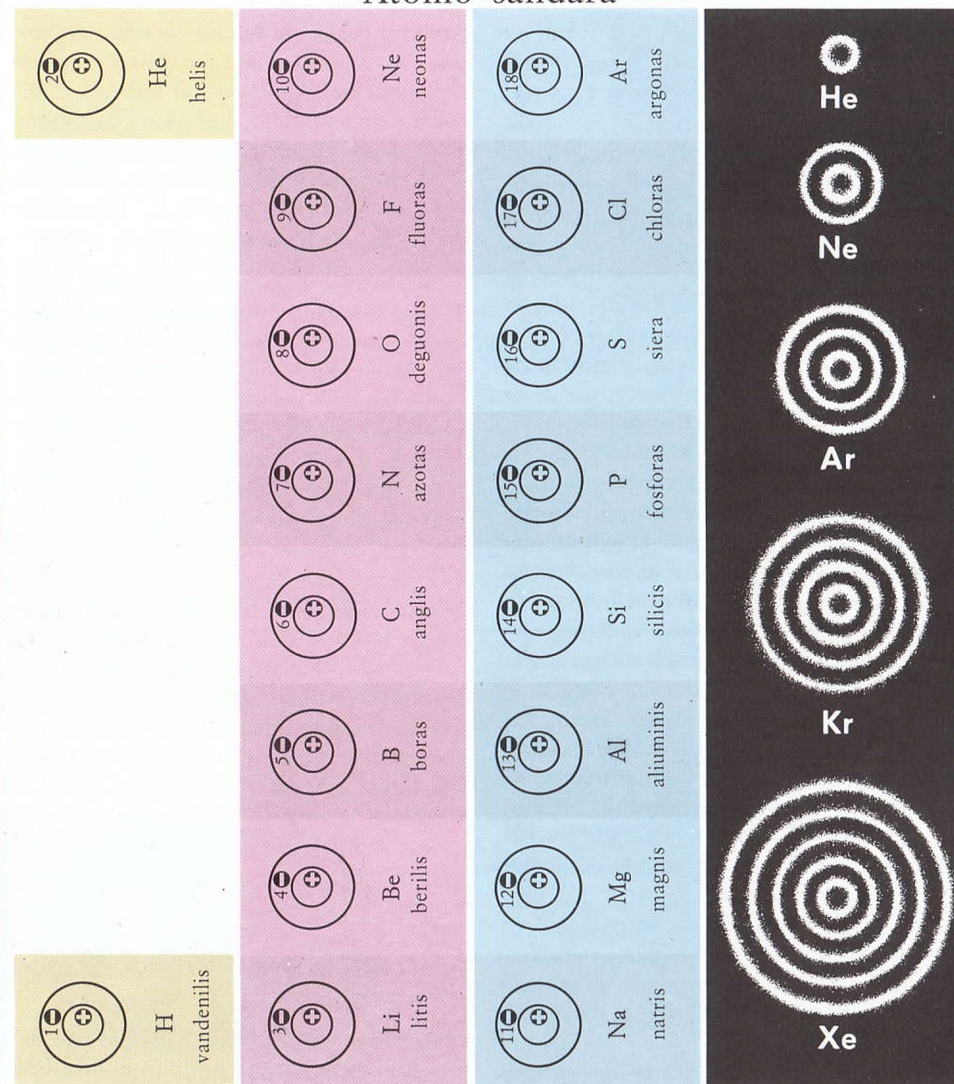
Paprasčiausias elementas yra vandenilis (*Z* = 1). Vandenilio branduolys turi tik vieną protoną, aplink kurį skrieja elektronas. Todėl protonas taip pat vadinamas vandenilio atomo branduoliu. Elementų klasifikacija atominio skaičiaus didėjimo tvarka padeda parodyti periodišką panašių savybių pasikartojimą (žr. 1 pav.). Po vandenilio eina helis (*Z* = 2), už jo — litis (*Z* = 3). Ličio branduolyje yra 3 protonai, aplink branduolį skrieja 3 elektronai.

Atominė masė. Atominė masė yra elemento vieno atomo masės ir vienos 12-osios anglies branduolio dalies masės santykis; anglies branduolio masė lygi 12 atominės masės vienetų (units = u). Vandenilio atomo masė lygi 1,008, t. y. vandenilio atomo masė 1,008 karto didesnė už atominės masės vienetą. Sieros atomo masė 32,066. Taigi sieros atomas yra 32,066 karto sunkesnis už vieną atominį masės vienetą.

Gramatomas yra tam tikras cheminio elemento kiekis, kurio masė gramais atitinka jo atominę masę. Pvz., elementų, kurių atominė masė lygi 1,008 (vandenilio), gramatomo vertė 1,008 g. Elementų, kurių atominė masė 32,066 (sieros), gramatomas taip pat lygus 32,066 g.

Izotopai yra branduoliai, turintys vienodą protonų *P*, bet skirtingą neutronų *N* skaičių. *Izotopų branduoliai* turi savo pavadinimą, bet dažniau — elemento (*E*) pavadinimą, apsprendžiantį atominį skaičių (*Z*) ir masės skaičių (*A*). (*A* yra branduolio protonų ir neutronų suma.) Vadinasi, galioja $^{A}_{Z}E$. Pvz., vandenilio izotopai turi tris skirtingus masės skaičius: $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, $^{3}_{1}H$. Dažniausiai gamtoje pasitaikančio izotopo masė yra 1($^{1}_{1}H$), $^{2}_{1}H$ vadinamas *deuteriu*, $^{3}_{1}H$ — *tričiu*. Šie trys izotopai turi 0, 1 arba 2 neutronus. Chloras turi 2 izotopus (*A* = 35, *A* = 37). Dažniau aptinkamas ($^{35}_{17}Cl$) turi 18 neutronų, kitas izotopas — ($^{37}_{17}Cl$) — 20 neutronų. Periodinėje sistemoje pateiktos atominės masės yra elemento izotopinės sudėties masės vidurkis.

Atomo sandara



1 pav. Pirmųjų 20 elementų simboliai, atominiai skaičiai ir elektronų pasiskirstymas

2 pav. Inertinės dujos

simbolis ir masės skaičius	**H** vandenilis 1	**D** deuteris 2	**T** tritis 3
sluoksnis	1 elektronas	1 elektronas	1 elektronas
branduolys	1 protonas 1 H^+	1 protonas: 1 H^+ 1 neutronas: 1n	1 protonas: 1 H^+ 2 neutronai: 2n

3 pav. Vandenilio izotopai

Elektromagnetinių spinduliavimų apsikeitimas energija

Į stovintį vandenį įmetus akmenį, sudrumstas vanduo nuo to taško, į kurį buvo įmestas akmuo, nuraibuliuoja koncentriškais apskritimais. Raibuliavimas įgauna bangos formą. Jeigu įmestume vieną po kito ir daugiau akmenų, procesas pasikartotų. Taip ir elektros krūviai erdvėje sukelia trikdžius, t. y. bekūnius virpesius, kurie sklinda bangų pavidalu ir sukuria elektrinius bei magnetinius laukus. Materija nepernešama. Elektriniai arba magnetiniai laukai yra erdvės dalys, kuriose elektros krūvis arba magnetinė masė (pvz., magnetas) yra veikiami arba veikia patys. Tarpusavio sąveika tarp elektrinio ir magnetinio laukų, kurių sklidimo plokštumos yra vertikalios viena kitos atžvilgiu, vadinama *elektromagnetiniu spinduliavimu*. Elektromagnetinio spinduliavimo suma vadinama *elektromagnetiniu spektru*.
Kiekvienam spinduliavimui būdinga savita energija, bangų ilgis ir dažnis. Bangos ilgis λ yra atstumas tarp dviejų taškų, kai trikdžių ar svyravimų sąlygos yra vienodos. Bangos ilgis, priklausomai nuo spinduliavimo, matuojamas: radijo bangų (Herco bangų) — kilometrais (km = 10^5 cm) arba metrais (m = 10^2 cm), Rentgeno arba gama spindulių — nm (10^{-7} cm) arba angstremais (Å = 10^{-8} cm). *Dažnis* (ν) yra virpesių arba bangų ilgių skaičius per laiko vienetą. Dažnis išreiškiamas 1/s (s^{-1}). Iš čia: $\lambda = c/\nu$, kai c yra šviesos greitis (apie 3 x 10^{10} cm/s).
Spinduliavimo energijos (*E*) ir bangų ilgio bei dažnio sąryšis išreiškiamas taip:

$$E = h\nu; \qquad E = \frac{hc}{\lambda}.$$

h — universaliosios (arba Planko) konstantos dydis yra apie 6,625 x 10^{-34} J ir lygus Planko veikimo kvantui. Tai rodo, kad *h* turi energijos dimensiją, reikalingą veiksmui.

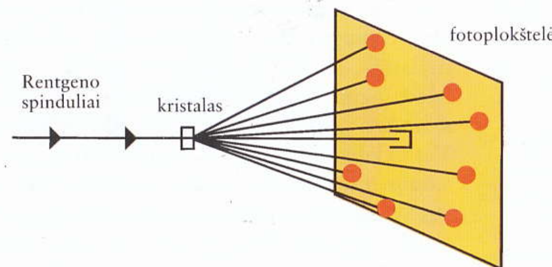
Bangos-dalelės dualizmas

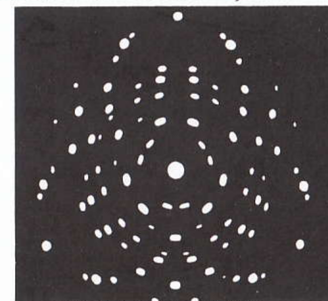
Atomą sudarančių dalelių elgsenos neįmanoma griežtai aprašyti pagal klasikinės fizikos dėsnius. Aprašant kai kuriuos fenomenus, reikia laikyti, kad vienu atveju jos elgiasi kaip dalelės (pvz., fotoefekto atveju), o kitu atveju jos yra bangų pobūdžio (pvz., K. Dž. Deivisono ir L. Džermerio elektronų difrakcijos bandymas).

Fotoelektrinis efektas yra elektronų išlaisvinimas iš metalo, apšvitinant jį pakankamai aukštos energijos elektromagnetiniais spinduliais (žr. įrenginio schemą, 3 pav.). Kai galintys išmušti elektronus šviesos spinduliai apšviečia su neigiamu poliumi sujungtą metalo plokštelę, išlaisvinti elektronai juda kito poliaus link, ir atsiranda elektros srovė. Šis efektas praktiškai paaiškinamas visų elektromagnetinių spindulių korpuskuline (t. y. dalelių) prigimtimi. Dalelės vadinamos *fotonais*, o jų elementarus energijos kiekis (arba *kvantas*) yra E = $h\nu$ (*h* — Planko konstanta, ν — spinduliavimo dažnis).
Fotonų energija sunaudojama elektronams išlaisvinti ir aprūpinti kinetine energija, reikalinga, kad elektronai galėtų judėti ir pasišalinti iš metalo. Jeigu fotonų energija yra per maža, nors spinduliavimas ir labai intensyvus, metalas negali išlaisvinti elektronų. Kita vertus, net ir silpnas, tik iš nedaugelio fotonų sudarytas, spinduliavimas gali turėti pakankamai energijos elektronų srovei suformuoti.

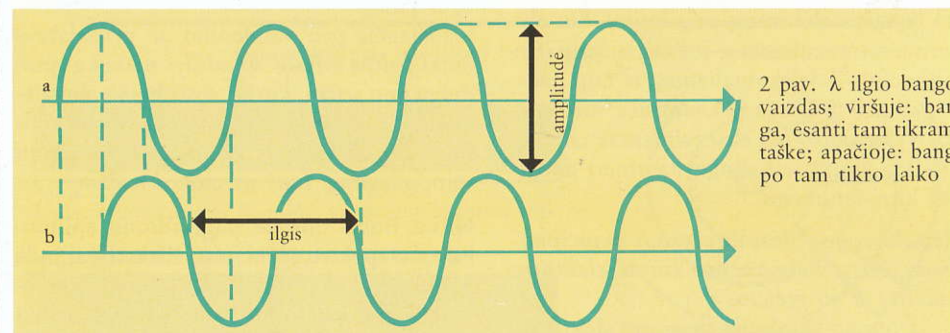
Rentgeno spindulių skleidimas. Šiame fotoefektui priešingame reiškinyje metalinė plokštelė skleidžia Rentgeno spindulius, kai į ją tam tikru greičiu (t. y. su tam tikra kinetine energija) atsimuša elektronai (žr. 4 pav.). Rentgeno spindulių energija ir dažnis priklauso nuo juos sukėlusių elektronų energijos. De Broilis įrodė, kad visas labai mažos masės *m* daleles, judančias greičiu ν, galima priskirti

Elektromagnetinis spinduliavimas ir materija

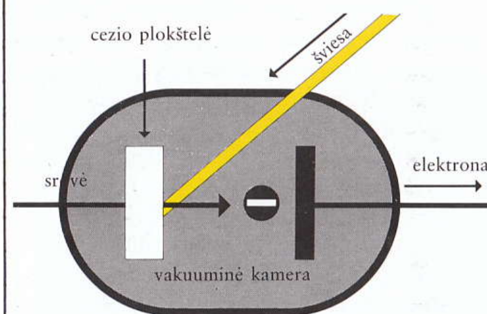




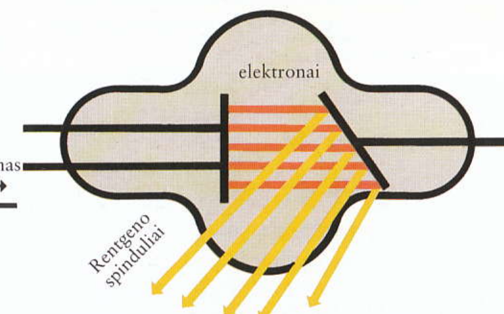
1 pav. Rentgeno spindulių pluošto atsilenkimas kristale



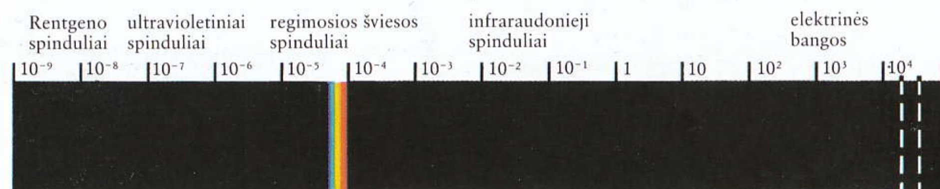
2 pav. λ ilgio bangos vaizdas; viršuje: banga, esanti tam tikrame taške; apačioje: banga po tam tikro laiko



3 pav. Fotoelementas



4 pav. Rentgeno spindulių skleidimas, kai elektronų pluoštas atsimuša į metalo plokštelę



5 pav. Elektromagnetinis spektras (bangų ilgis λ centimetrais)

elektromagnetinėms bangoms. Jų bangų ilgis lygus: $\lambda = h/mv$. Sandauga mv vadinama *judėjimo momentu*. Abiejų efektų atveju elektromagnetiniai spinduliai ir dalelės apsikeičia energija.

Deivisono ir Džermerio eksperimentas. Tai vienas svarbiausių bandymų, eksperimentiškai parengusių kelią pereiti nuo klasikinės prie kvantinės mechanikos. Šiuo eksperimentu buvo nustatyta, kad nuo metalinio nikelio paviršiaus elektronų pluoštas atsilenkia pagal šviesos ir mechaninių bangų atsilenkimo dėsnius. Tai paaiškinama bangine elektronų prigimtimi. Šio eksperimento rezultatas — oficialiai pripažintas bangos-dalelės dualizmas, ir taip padėti pamatai tolesniam kvantinės mechanikos vystymuisi. Šis eksperimentas taip pat suteikia žinių, reikalingų nagrinėti daugeliui kitų fenomenų.

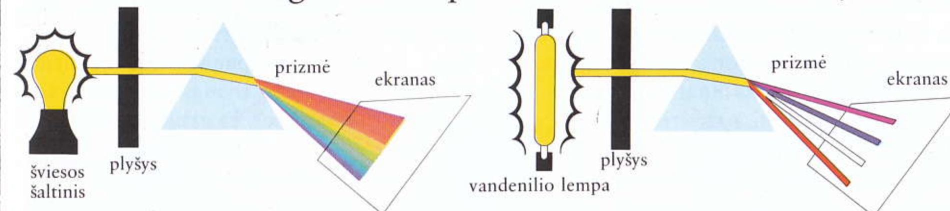
Heizenbergas: neapibrėžtumo principas
Vienu metu neįmanoma žinoti elektrono padėties ir jo greičio.
Elektroninio sluoksnio neigiami elektronai atome juda apie teigiamą branduolį. Elektronai turėtų susijungti su branduolio krūviais, tačiau taip nėra.
Kvantų teorija aiškina, kad atomai realiai egzistuoja, o elektronas yra dalelė, kuriai priskiriama tam tikra energija ir kuri gali skleisti elektromagnetinius spindulius. Kai monochroninis elektromagnetinis spinduliavimas, susidedantis tik iš vieno bangos ilgio spindulių, praeina pro optinę prizmę, pasikeičia kryptis, t. y. įvyksta lūžis. Baltos šviesos spindulys (elektromagnetinis skirtingų bangų ilgių spinduliavimas) optinėje prizmėje lūžta ir išsisklaido. Pro prizmę praėjęs spindulys išsiskaido į spalvas ir skirtingų bangų ilgių elektromagnetinį spinduliavimą. Baltame paviršiuje matomas *vientisas* (*nenutrūkstamas*) *emisijos spektras* (žr. 1, 3 pav.), kurio spalvos išsidėsčiusios *nuosekliai*. Kiekviena spalva atitinka tam tikrą spinduliavimą su skirtinga energija, bangų ilgiu ir būdingu dažniu. Optiškai stebimas spektras tėra maža viso elektromagnetinio spinduliavimo spektro dalis (žr. p. 17, 5 pav.).
Medžiaga, kuriai perduodama energija, skleidžia elektromagnetinį spinduliavimą. Vamzdelis, kuriame yra vandenilio ar gyvsidabrio ir kuriame įvyksta elektrinė iškrova, spinduliuoja šviesą. Šviesa praeina pro optinę prizmę, lūžta ir priklausomai nuo bangų ilgio išsisklaido. Surinkus išsklaidytus spindulius baltame paviršiuje, gaunamas *nutrūkstamas emisijos spektras* (žr. 2, 4, 5 pav.).
Leidžiamas pro vandenilio ar gyvsidabrio dujas baltos šviesos spindulys netenka spinduliavimo sričių, kurias absorbuoja abu elementai. Atsiranda *nutrūkstamas absorbcijos spektras*. Elementas absorbuoja tokį patį spinduliavimą, kurį jis pats skleidžia.

Nilsas Boras nustatė pagrindinius spinduliavimo spektrų principus. Elektronai juda aplink teigiamą branduolį. Pilnoji elektrono energija yra jo kinetinės bei potencinės energijos suma. Ji turi įgauti tam tikrą energijos vertę, kuri atitiktų vieną kvantą. Erdvėje elektronai pasiskirstę atitinkamo *energijos kvanto* trajektorijose. Peršokęs į aukštesnį lygmenį, elektronas įgauna energijos ir atvirkščiai. Energijos pakitimai yra tiksliai fiksuoti ir atitinka atskirų lygmenų energijos skirtumus (žr. 6 pav.).
Elektronas įgauna tik tam tikrą fiksuotą energijos kiekį. Elektrono atiduota energija skleidžia spinduliavimą, taigi ir emisijos spektrą.
Atomas su nesužadintais elektronais esti *pagrindinėje būsenoje*. Kai atomo elektronai pereina į aukštesnę energijos pakopą, atomas atsiduria *sužadintoje būsenoje*.

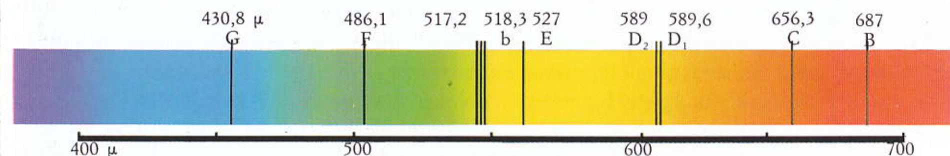
Kvantiniai skaičiai

Atskiras elektronų būsenas apibrėžia banginė funkcija ψ, vadinama *atomine orbitale*. Atominė orbitalė priklauso nuo

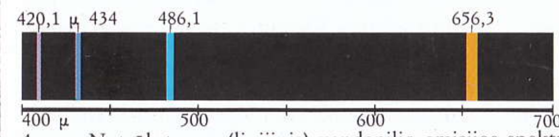
Elektromagnetinis spinduliavimas ir materija



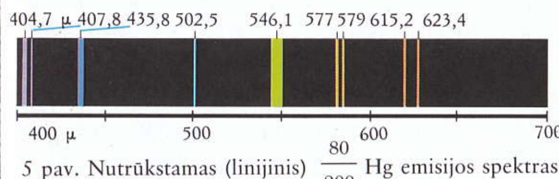
1 pav. Nenutrūkstamo (vientiso) spektro susidarymas 2 pav. Nutrūkstamo (linijinio) spektro susidarymas



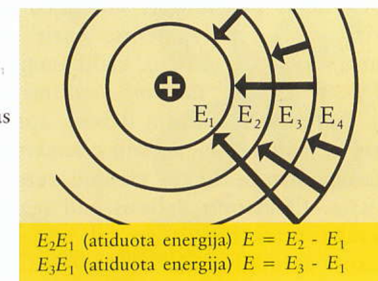
3 pav. Nenutrūkstamas (vientisas) baltos šviesos emisijos spektras



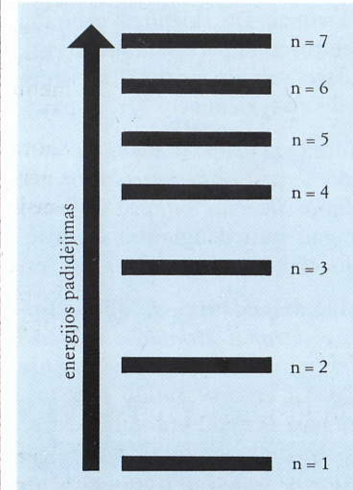
4 pav. Nutrūkstamas (linijinis) vandenilio emisijos spektras



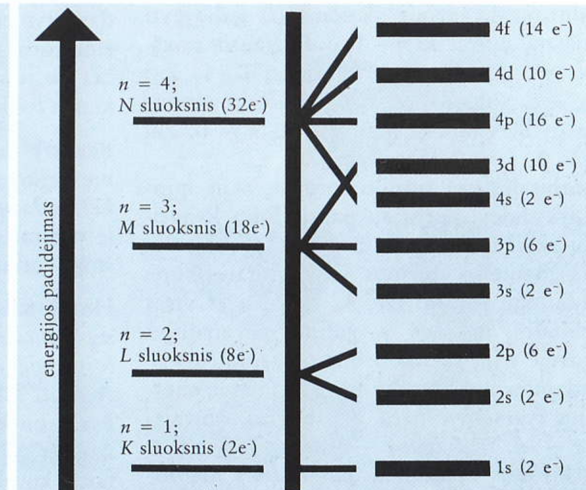
5 pav. Nutrūkstamas (linijinis) $\frac{80}{200}$ Hg emisijos spektras



6 pav. Elektrono energijos lygmenys



7 pav. Pagrindiniai energijos lygmenys



8 pav. Pagrindiniai ir šalutiniai energijos lygmenys

keturių, vadinamųjų *kvantinių skaičių*. Elektronai būna sluoksniuose, arba energijos lygmenyse. Kiekviename energijos lygmenyje bendra elektronų energija yra maždaug vienoda. Kiekvienam pagrindiniam energijos lygmeniui priskiriamas sveikasis skaičius (žr. p. 19, 7 pav.). 1, 2, 3... *n* yra skaičiai, vadinami *pagrindiniais kvantiniais skaičiais* ir nurodantys elektronų energiją. Energijos lygmenys žymimi ir raidėmis *K, L, M, N*... Pagrindinis kvantinis skaičius, be to, nusako didžiausią elektronų skaičių, esantį sluoksnyje ar energijos lygmenyje ($= 2 \times n^2$). Pirmajame energijos lygmenyje (arba pirmajame sluoksnyje) gali būti $2 \times 1^2 = 2$ elektronai, antrajame — $2 \times 2^2 = 8$, trečiajame — $2 \times 3^2 = 18$ ir t. t.

Kiekvienas pagrindinis energijos lygmuo skirstomas į polygmenis, kurie nustato antrąjį kvantinį skaičių, vadinamąjį *orbitinį skaičių*, arba *šalutinį kvantinį skaičių* (*l*). Aprašant elektronų debesį, apibūdinamas ir galimas elektronų pasiskirstymas: mažas, dažnas, tankus vienoje, retas kitoje srityje. Elektronų debesis gali įgauti tam tikras formas. Elektronas gali būti įvairiose vietose aplink branduolį, bet niekada negali būti branduolyje. Tačiau jo buvimo vietą *orbitalės srityje* galima lengvai nustatyti.

Šalutinis kvantinis skaičius (*l*) gali įgyti reikšmę nuo 0 iki $n - 1$, o didžiausia reikšmė yra $n - 1$. Šios reikšmės: 0, 1, 2... $n - 1$ žymimos *s, p, d, f* ir nurodo orbitalės dydį. Vadinasi, kai $n = 1$, $l = 0$, kai $n = 2$, $l = 0$ arba 1 ir t. t.

s orbitalės yra rutulio formos, o jų spindulys didėja kartu su pagrindiniu kvantiniu skaičiumi (žr. 1, 2 pav.). *p* orbitalės yra „hantelio" formos, o *d* orbitalės būna sudėtingų formų! (žr. 3, 4, 6 pav.). Visas orbitales, išskyrus *s*, galima pavaizduoti erdvėje trijų ašių koordinatėmis, kurios išvedamos nuo branduolio. Pirmajame energijos lygmenyje nėra *p* orbitalių, antrajame — *d*, trečiajame — *f* orbitalių ir t. t.

Elektronus apibūdina *pagrindinis kvantinis skaičius*, nurodantis pagrindinį elektronų energijos lygmenį. Toliau eina raidė (atitinkamas *šalutinis kvantinis skaičius*), nurodanti orbitalės formą.

Taigi 1*s* elektrono pagrindinis kvantinis skaičius yra 1 (elektronas — pirmajame energijos lygmenyje), jo orbitalės forma — rutulys.

2*s* elektronas yra antrajame energijos lygmenyje, jo orbitalė vis dar turi rutulio formą, bet šio rutulio spindulys jau didesnis. Kadangi elektronas — neigiamo krūvio judanti dalelė, jis formuoja magnetinį lauką. Susilietęs su išoriniu magnetiniu lauku, elektronas veikia kaip mažutis kryptingas magnetas. Įvairias kryptis, kurias jis gali įgauti, nurodo trečiasis, *magnetinis kvantinis skaičius*. Tai yra sveikasis skaičius, galintis įgyti teigiamą, neigiamą arba nulinę reikšmę.

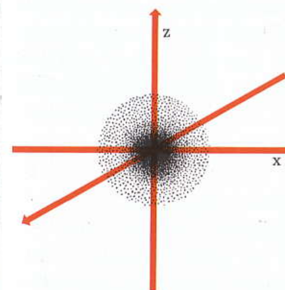
Elektronams būdingas savas sukimosi impulsas arba *sukinys* (*spinas*) išreiškiamas *sukinio kvantiniu skaičiumi*. Šis skaičius gali turėti reikšmes $-\frac{1}{2}$ arba $+\frac{1}{2}$ priklausomai nuo to, ar elektronai juda pagal, ar prieš laikrodžio rodyklę. Du tos pačios orbitalės elektronai privalo turėti priešingus sukinius. Tai išreiškiama rodyklėmis ↑↓ ir šiuo atveju galvoje turimi sukinio porą sudarantys elektronai. Du skirtingų orbitalių elektronai gali turėti tą pačią sukinio kryptį, bet jie nesudaro sukinio poros. Tai išreiškiama tokiomis rodyklėmis ↑↑ (žr. 5 pav.).

Paulio draudimo principas: *Viename atome negali būti dviejų elektronų, kurių visi keturi kvantiniai skaičiai sutaptų.* (Vienoje orbitalėje gali būti daugiausia du priešingo sukinio elektronai.)

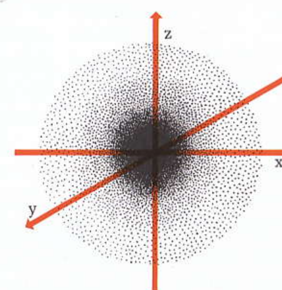
Hundo taisyklė. *Užpildant p, d, f, g elektronų orbitales, elektronai atomuose išsidėsto taip, kad elektronų su lygiagrečiu sukiniu skaičius labiausiai atitiktų Paulio principą.* Pvz., konfigūracija su nesuporuotais elektronais (žr. 5 pav.) atitinka Hundo taisyklę, tuo tarpu konfigūracija be nesuporuotų elektronų energetiškai yra nepalankesnė.

ATOMAI

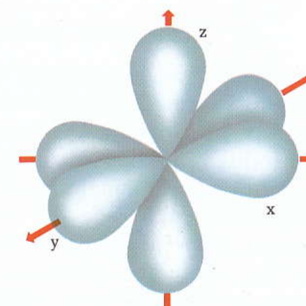
Atominės orbitalės



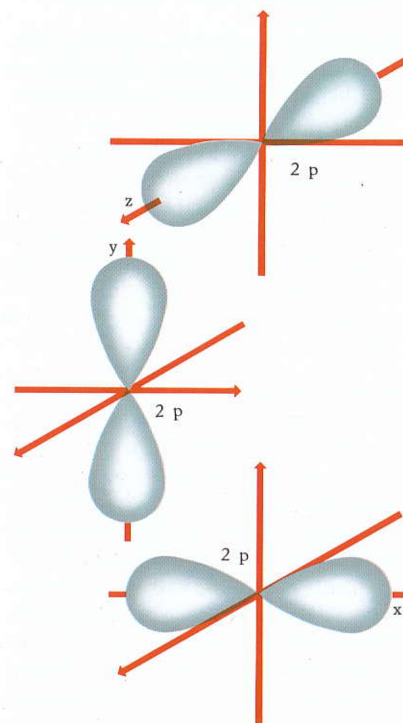
1 pav. 1*s* orbitalė



2 pav. 2*s* orbitalė



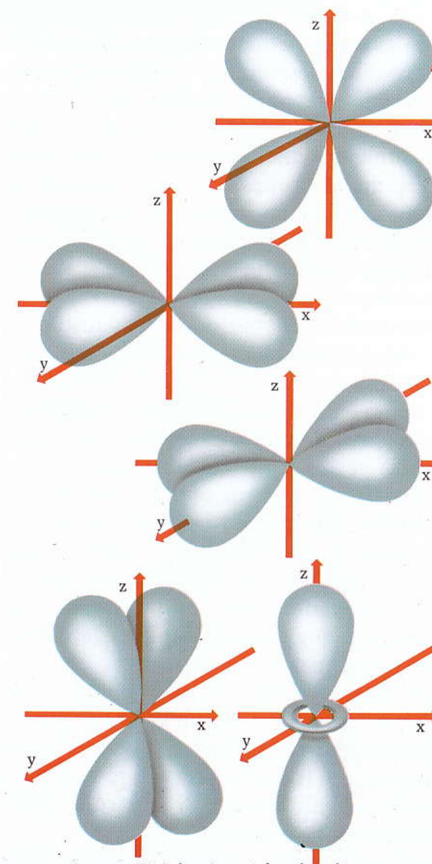
3 pav. Bendras trijų 2*p* orbitalių vaizdas koordinačių ašyse



4 pav. Trys 2*p* orbitalės, centruotos ašyse



5 pav. Hundo taisyklės taikymo pavyzdys



6 pav. Kai kurios 3*d* orbitalės

Elementai

Periodinė sistema

Elementus pagal jų atominę masę ir valentingumą pirmą kartą suskirstė D. Mendelejevas, įrodydamas, kad vienodos savybės periodiškai pasikartoja skirtinguose elementuose ir jų junginiuose. Tačiau šioje sistemoje trūko tada dar nežinomų elementų, buvo nežinomas jų išdėstymas. Vis dėlto, vėlesniais atradimais patvirtintos elementų savybės buvo numatytos jau tada. 100 žinomų elementų Boras suklasifikavo periodinėje sistemoje ir pagal atomų elektroninę struktūrą išdėstė atominio skaičiaus Z didėjimo tvarka (atominiai numeriai padidėja vienetu). Pvz., kiekvieno už jo esančio elemento atomo branduolys turės vienu protonu, o elektronų sluoksnis vienu elektronu daugiau. Išskyrus tris atvejus, nuosekliai didėja ir atominė masė. Periodinėje sistemoje elementai skirstomi į periodus ir grupes. Pagrindinis energijos lygmuo, didėjant periodui, kiekviename periode didėja. Pirmajame pagrindiniame energijos lygmenyje K (pagrindinis kvantinis skaičius $n = 1$) gali būti tik 2×1^2 elektronai. Šiam periodui priklauso vandenilis (atominis skaičius $Z = 1$) ir helis (atominis skaičius $Z = 2$).

Antrajame periode L sluoksnis užpildomas atitinkamai energijos lygmeniui ($n = 2$) ir gali turėti $2 \times 2^2 = 8$ elektronus. Tai yra mažasis periodas, turintis 8 elementus.

Trečiasis periodas atitinka M sluoksnį ir energijos lygmenį $n = 3$. Todėl jis gali turėti $2 \times 3^2 = 18$ elektronų, ir, turėdamas 8 elementus, yra taip pat mažasis periodas, kadangi išorinį sluoksnį gali užpildyti daugiausia 8 elektronai.

Ketvirtasis periodas, N sluoksnis ($n = 4$), gali turėti $2 \times 4^2 = 32$ elektronus. Tai yra pirmasis didysis periodas, kurio antrame sluoksnyje (skaičiuojant nuo išorinio sluoksnio) gali būti iki 18 elektronų (maksimalus užpildymas).

Penktasis, taip pat didysis periodas, galėtų turėti $2 \times 5^2 = 50$ elektronų, tačiau jį sudaro tik 18 elementų. Kaip jau minėta, išorinis sluoksnis gali turėti ne daugiau kaip 8 elektronus, kai tuo tarpu antrame nuo išorės sluoksnyje gali būti daugiausia 18 elektronų. Dar didesnis šeštasis periodas, kurio sluoksnyje $n = 6$ galėtų būti net $2 \times 6^2 = 72$ elektronai, turi 32 elementus. Čia visiškai užpildomas prieš tai buvęs energijos lygmuo. Septintajame periode turėtų būti tas pats elementų skaičius kaip ir šeštajame, tačiau šis periodas dar ne visas užpildytas, nes šiuo metu žinoma dar nepakankamai elementų.

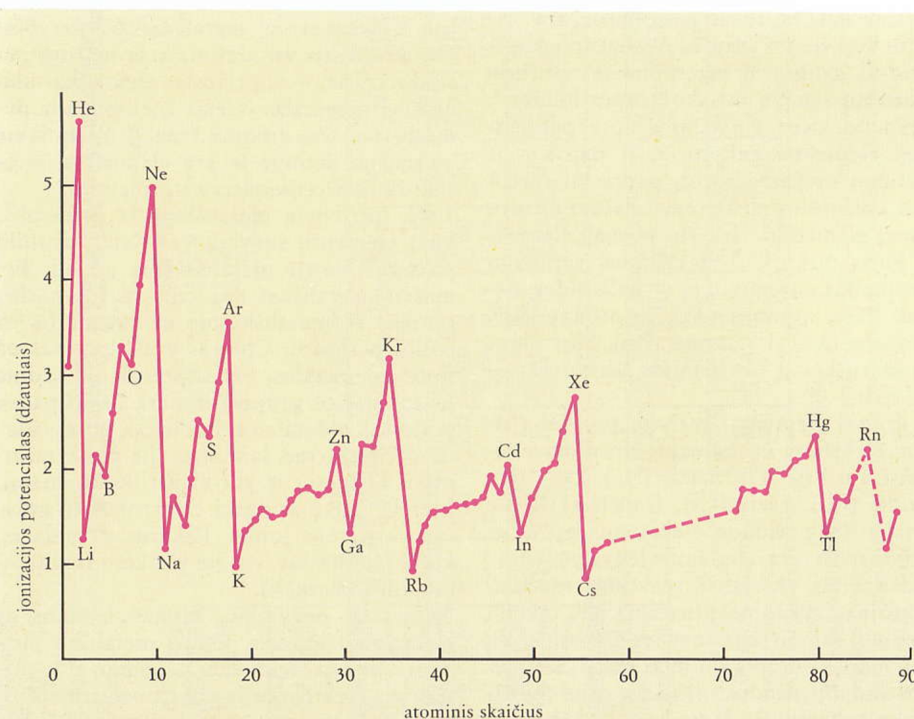
Atomo spindulys. Atomo spindulį nustatyti gana sudėtinga. Viena, elektronai nesilaiko fiksuoto atstumo nuo branduolio, kita, elektronų tikimybės debesis yra labai išsiplėtęs. Be to, kiekvienam atomui turi įtakos jį supantys atomai, taigi jo spindulys priklauso nuo to, kiek laisvės jam suteikia kiti atomai. Todėl atomo spindulį galima nustatyti tik apytiksliai. Periodinės sistemos grupėje spindulys didėja iš viršaus į apačią, o periode — iš kairės į dešinę (žr. 1 pav.).

Jonizacijos energija. Kai elektronui suteikiama tam tikros energijos, jis sužadinamas ir peršoka į aukštesnį, toliau nuo branduolio esantį energijos lygmenį. Gavęs pakankamai energijos, elektronas palieka neutralų atomą. Šis procesas vadinamas *jonizacija*. Energija, reikalinga elektronui atimti iš atomo, vadinama *jonizacijos energija* arba *jonizacijos potencialu*. Neutralus atomas, atidavęs vieną elektroną, virsta teigiamu jonu, arba katijonu (pvz., $Na \rightarrow Na^+ + e^-$). Jonizacijos potencialas išreiškiamas elektronvoltais ($1 eV = 1{,}6 \times 10^{-19}$ J). Norint išlaisvinti vieną elektroną iš natrio atomo, reikės 5 J eV. Jeigu norima išlaisvinti daugiau kaip vieną elektroną, energijos reikės daugiau. Šiuo atveju reikia įveikti teigiamo katijono krūvio sukeltą trauką, kuri vis didėja, kai atiduodamas elektronas (neigiamas krūvis). Periodinės sistemos grupėje jonizacijos

Periodinė sistema



1 pav. Pirmųjų dešimties elementų kovalentinių ir kristalinių ryšių dydžiai. Apskritimai vaizduoja faktinius atomų spindulius, kai šie sudaro paprastą metališkąjį arba kovalentinį ryšį (elektronų poromis). Punktyriniai apskritimai yra laisvų atomų spinduliai.



2 pav. 1-ojo jonizacijos potencialo priklausomybė nuo atominio skaičiaus

potencialas mažėja iš viršaus į apačią, o periode didėja iš kairės į dešinę (žr. p. 23, 2 pav.).

Elektroninis gimininingumas. Kai kurie atomai linkę elektronus greičiau prisijungti nei atiduoti. Elektroną prisijungęs atomas virsta *neigiamu jonu*, arba *anijonu* (pvz., $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$). Gebėjimas prisijungti elektroną išreiškiamas *elektroniniu gimininingumu*. Tai yra tam tikra sunaudota energija, kurios reikia elektronui prisijungti prie neutralaus atomo, pvz., chloro atveju ši energija lygi +3,00 eV.

Elementų savybių periodiškumas. Kiekviename periode elementų ir jų junginių savybės keičiasi sistemingai. Kiekvienoje grupėje elementų savybės išlieka tos pačios, nes išorinių elektronų skaičius nekinta. Tipiškose grupėse (kai kuriuose mažuosiuose perioduose, pirmajame ir paskutiniajame didžiuosiuose perioduose, t. y. visuose kiekvienos grupės A pogrupiuose ir I bei II grupių B pogrupiuose) išorinių elektronų skaičių nusako grupės numeris. Viena po kitos einančių grupių pereinamieji elementai gali turėti ir panašių, ir skirtingų savybių, be to, paprastai turi 1 arba 2 išorinius elektronus. Paskutiniosios grupės elementai, išskyrus pirmąjį elementą, kuris turi tik 2 elektronus, vadinami inertinėmis dujomis. Tai — helis (He), neonas (Ne), argonas (Ar), kriptonas (Kr), ksenonas (Xe) ir radonas (Rn). Šios dujos yra inertiškos ir jų cheminis aktyvumas — nedidelis.

IA grupės elementai turi tik po vieną išorinį elektroną ir vadinami šarminiais metalais. Tai litis (Li), natris (Na), kalis (K), rubidis (Rb), cezis (Cs), francis (Fr). Šie metalai linkę atiduoti elektronus bei virsti katijonais ir yra teigiami vienvalenčiai. Kadangi tai yra labai reaktingi metalai, gamtoje jų grynų neaptinkama. Šių metalų junginių sudėtis bei savybės panašios. Jų junginiuose vyrauja joniniai ryšiai, šie metalai sudaro oksidus, druskas, o jų chloridai kristalizuojasi į kubo formos kristalus. Tai yra tipiški metalai.

IIA grupės elementai, žemės šarminiai metalai, turi 2 išorinius elektronus. Tai: berilis (Be), magnis (Mg), kalcis (Ca), stroncis (Sr), baris (Ba) ir radis (Ra). Jie yra linkę atiduoti du elektronus ir yra teigiami dvivalenčiai. Tai yra taip pat tipiški ir labai reaktingi metalai. Radžio, klasikinio radioaktyvaus elemento, cheminės savybės atitinka kitų grupės elementų savybes. Pvz., radžio sulfatas $RaSO_4$ yra netirpus, kaip ir bario sulfatas $BaSO_4$.

VIIA grupės elementai, turintys 7 išorinius elektronus, vadinami halogenais. Tai fluoras (F), chloras (Cl), bromas (Br), jodas (I). Šie elementai linkę prisijungti vieną elektroną ir virsti anijonais. Minėtieji elementai yra neigiami vienvalenčiai. Tai labai reaktingi nemetalai, kurių molekulės yra dviatomės. Kuo labiau į kairę yra periodo elementas, tuo stipresnės jo metališkosios savybės. Kuo labiau į dešinę yra periodo elementas, tuo stipresnės jo nemetališkosios savybės. Kuo žemiau yra grupės elementas, tuo ryškesnės jo metališkosios savybės. Fluoras, kuris yra dešiniajame mažojo periodo krašte,— stipriausias elektriškai neigiamas nemetalas. Cezis (nekreipiant dėmesio į mažai žinomą francį) apatiniame kairiajame kampe ir yra elementas, stipriausiai pasireiškiantis kaip metalas.

Tarp šių dviejų metališkųjų ir nemetališkųjų elementų savybių yra daug tarpinių pakopų. Natris metališkesnis už litį, bet mažiau metališkas nei kalis (iš tos pačios grupės) ir metališkesnis už magnį (iš to paties periodo). Chloras yra silpnesnis už fluorą nemetalas, bet stipresnis už bromą (iš tos pačios grupės) ir sierą (iš to paties periodo). Metalams būdingas geras šilumos ir elektrinis laidumas. Jie pasižymi tipišku blizgesiu ir yra elektriškai teigiami. Metalai linkę atiduoti elektronus ir sudaryti teigiamus jonus. Išskyrus gyvsidabrį, kuris yra skystas, visi jie yra kieti (kai temperatūra normali).

Nemetalų požymiai: blogas šilumos ir elektrinis laidumas, neturi metališko blizgesio. Jie yra elektriškai neigiami, t. y. prisijungia elektronus ir tampa neigiamais jonais. Kai temperatūra normali, jie gali būti kieti (pvz., anglis, siera, fosforas), dujiniai (deguonis, azotas, chloras) arba skysti (tik bromas).

ELEMENTAI

Lentelė

PERIODINĖ ELEMENTŲ SISTEMA

atominis skaičius — rūgštinės arba bazinės savybės (1)
virimo temperatūra (2) — 3000
lydymosi temperatūra (2) — 1536
tankis (3) — 7,86
elektrinis neigiamumas — 1,8
26 Fe — simbolis
55,84 — atominė masė
Ferro — pavadinimas

Atominis skaičius	Simbolis	Pavadinimas	Virimo temperatūra	Lydymosi temperatūra	Tankis	Elektrinis neigiamumas	Atominė masė	Grupė	Periodas
1	H	Vandenilis	252,7	259,2	0,071	2,1	1,00797	I A	1
2	He	Helis	268,9	269,7	0,177	—	4,0026	Inertinės dujos	1
3	Li	Litis	1330	108,5	0,53	1,0	6,939	I A	2
4	Be	Berilis	2770	1277	1,85	1,5	9,0122	II A	2
5	B	Boras	—	2030	2,34	2,0	10,811	III A	2
6	C	Anglis	4830	3727	2,26	2,5	12,0111	IV A	2
7	N	Azotas	-195,8	-210	0,81	3,0	14,0067	V A	2
8	O	Deguonis	-183	-218,8	1,43	3,5	15,9994	VI A	2
9	F	Fluoras	-188,2	-219,6	1,11	4,0	18,9984	VII A	2
10	Ne	Neonas	-246	-248,6	1,20	—	20,183	Inertinės dujos	2
11	Na	Natris	892	97,8	0,97	0,9	22,9898	I A	3
12	Mg	Magnis	1107	650	1,74	1,2	24,312	II A	3
13	Al	Aliuminis	2450	660	2,70	1,5	26,9815	III A	3
14	Si	Silicis	2680	1410	2,33	1,8	28,086	IV A	3
15	P	Fosforas	280	44,2	1,82	2,1	30,9738	V A	3
16	S	Siera	444,6	119,0	2,07	2,5	32,064	VI A	3
17	Cl	Chloras	34,7	-101,0	1,56	3,0	35,453	VII A	3
18	Ar	Argonas	185,8	189,4	1,40	—	39,948	Inertinės dujos	3
19	K	Kalis	760	63,7	0,86	0,8	39,102	I A	4
20	Ca	Kalcis	1440	838	1,55	1,0	40,08	II A	4
21	Sc	Skandis	2730	1539	3,0	1,3	44,956	III B	4
22	Ti	Titanas	3260	1668	4,51	1,5	47,90	IV B	4
23	V	Vanadis	3450	1900	6,1	1,6	50,942	V B	4
24	Cr	Chromas	2665	1875	7,19	1,6	51,996	VI B	4
25	Mn	Manganas	2150	1245	7,43	1,5	54,938	VII B	4
26	Fe	Geležis	3000	1536	7,86	1,8	55,847	VIII	4
27	Co	Kobaltas	2900	1495	8,9	1,8	58,938	VIII	4
28	Ni	Nikelis	2730	1453	8,9	1,8	58,71	VIII	4
29	Cu	Varis	2595	1083	8,96	1,9	63,54	I B	4
30	Zn	Cinkas	906	419,5	7,14	1,6	65,37	II B	4
31	Ga	Galis	2237	29,8	5,91	1,6	69,72	III A	4
32	Ge	Germanis	2830	937,4	5,32	1,8	72,59	IV A	4
33	As	Arsenas	613	817	5,72	2,0	74,922	V A	4
34	Se	Selenas	685	217	4,79	2,4	78,96	VI A	4
35	Br	Bromas	58	-7,2	3,12	2,8	79,909	VII A	4
36	Kr	Kriptonas	152	157,3	2,6	—	83,80	Inertinės dujos	4
37	Rb	Rubidis	688	38,9	1,53	0,8	85,47	I A	5
38	Sr	Stroncis	1380	768	2,6	1,0	87,62	II A	5
39	Y	Itris	2927	1509	4,47	1,3	88,905	III B	5
40	Zr	Cirkonis	3580	1852	6,49	1,4	91,22	IV B	5
41	Nb	Niobis	3300	2415	8,4	1,6	92,906	V B	5
42	Mo	Molibdenas	5560	2610	10,2	1,8	95,94	VI B	5
43	Tc	Technecis	—	2200	11,5	1,9	(99)	VII B	5
44	Ru	Rutenis	4900	2500	12,2	2,2	101,07	VIII	5
45	Rh	Rodis	4500	1966	12,4	2,2	102,905	VIII	5
46	Pd	Paladis	3980	1552	12,0	2,2	106,4	VIII	5
47	Ag	Sidabras	2210	960,8	10,5	1,9	107,870	I B	5
48	Cd	Kadmis	765	320,9	8,65	1,7	112,40	II B	5
49	In	Indis	2000	156,2	7,31	1,7	114,82	III A	5
50	Sn	Alavas	2270	231,9	7,30	1,8	118,69	IV A	5
51	Sb	Stibis	1380	630,5	6,62	1,9	121,75	V A	5
52	Te	Telūras	989,8	449,5	6,24	2,1	127,60	VI A	5
53	I	Jodas	183	113,7	4,94	2,5	126,904	VII A	5
54	Xe	Ksenonas	108,0	111,9	3,06	—	131,30	Inertinės dujos	5
55	Cs	Cezis	690	28,7	1,9	0,7	132,905	I A	6
56	Ba	Baris	1640	714	3,5	0,9	137,34	II A	6
57	La*	Lantanas	3470	920	6,17	1,1	138,91	III B	6
58	Ce	Ceris	3468	795	6,67	1,1	140,12		
59	Pr	Prazeodimis	3127	935	6,77	1,1	140,907		
60	Nd	Neodimis	3027	1024	7,00	1,2	144,24		
61	Pm	Prometis	—	(1027)	—	—	(147)		
62	Sm	Samaris	1900	1072	7,54	1,2	150,35		
63	Eu	Europis	1439	826	5,26	—	151,96		
64	Gd	Gadolinis	3000	1312	7,89	1,1	157,25		
65	Tb	Terbis	2800	1356	8,27	1,2	158,924		
66	Dy	Disprozis	2600	1407	8,54	—	162,50		
67	Ho	Holmis	2600	1461	8,80	1,2	164,930		
68	Er	Erbis	2900	1497	9,05	1,2	167,26		
69	Tm	Tulis	1727	1545	9,33	1,2	168,934		
70	Yb	Iterbis	1427	824	6,98	1,1	173,04		
71	Lu	Liutecis	3327	1652	9,84	1,2	174,97		
72	Hf	Hafnis	5400	2222	13,1	1,3	178,49	IV B	6
73	Ta	Tantalas	5425	2996	16,6	1,5	180,948	V B	6
74	W	Volframas	5930	3410	19,3	1,7	183,85	VI B	6
75	Re	Renis	5900	3180	21,0	1,9	186,2	VII B	6
76	Os	Osmis	5500	2700	22,6	2,2	190,2	VIII	6
77	Ir	Iridis	5300	2454	22,5	2,2	192,2	VIII	6
78	Pt	Platina	4530	1769	21,4	2,2	19[illegible],09	VIII	6
79	Au	Auksas	2970	1063	19,3	2,4	196,967	I B	6
80	Hg	Gyvsidabris	357	-38,4	13,6	1,9	200,59	II B	6
81	Tl	Talis	1457	303	11,85	1,8	204,37	III A	6
82	Pb	Švinas	1725	327,4	11,4	1,8	207,19	IV A	6
83	Bi	Bismutas	1560	271,3	9,8	1,9	208,980	V A	6
84	Po	Polonis	—	254	(9,2)	2,0	(210)	VI A	6
85	At	Astatas	—	(302)	—	2,2	(210)	VII A	6
86	Rn	Radonas	(-61,8)	(-71)	—	—	(222)	Inertinės dujos	6
87	Fr	Francis	—	(27)	—	0,7	(223)	I A	7
88	Ra	Radis	—	700	5,0	0,9	(226)	II A	7
89	Ac**	Aktinis	—	1050	—	1,1	(227)	III B	7
90	Th	Toris	3850	1750	11,7	1,3	232,038		
91	Pa	Protaktinis	—	(1230)	15,4	1,5	(231)		
92	U	Uranas	3818	1132	19,07	1,7	238,04		
93	Np	Neptunis	—	637	19,5	1,3	(237)		
94	Pu	Plutonis	3235	640	—	—	(242)		
95	Am	Americis	—	—	11,7	—	(243)		
96	Cm	Kiuris	—	—	—	—	(247)		
97	Bk	Berklis	—	—	—	—	(247)		
98	Cf	Kalifornis	—	—	—	—	(251)		
99	Es	Einšteinis	—	—	—	—	(254)		
100	Fm	Fermis	—	—	—	—	(253)		
101	Md	Mendelevis	—	—	—	—	(256)		
102	No	Nobelis	—	—	—	—	(254)		
103	Lw	Laurensis	—	—	—	—	(257)		

Sutartiniai ženklai:
juoda: kietas kūnas kambario temperatūroje
mėlyna: skystas kūnas kambario temperatūroje
raudona: dujinis kūnas kambario temperatūroje
pilka: gamtoje nerandamas elementas

Paaiškinimas:

1. Rūgštinės arba bazinės savybės: didelio valentingumo oksidų: raudona = rūgštiniai oksidai, mėlyna = baziniai oksidai, dvispalviai = amfoteriniai oksidai (spalvos intensyvumas apibūdina stiprumą).
2. Virimo temperatūra °C
3. Skystųjų ir kietųjų medžiagų tankis g/cm³, dujų tankis g/dm³ kambario temperatūroje

Cheminis ryšys

Vienodų arba skirtingų elementų atomai jungiasi į atomų agregatus ir sudaro junginius. Pamatinė junginio dalelė yra *molekulė* — elektriškai neutralus vienetas, kurį sudaro du ir daugiau atomų. Pvz., vandenilio molekulę sudaro du vandenilio atomai, o vandens molekulę — du vandenilio ir vienas deguonies atomas. Kai kurių junginių atveju, pvz., kalio chlorido, molekulės sąvoka nėra pakankamai tiksli, nes šiuo atveju tai yra milžiniška K^+ ir Cl^- jonų sankaupa. Elektronų elgseną junginyje galima apibūdinti dvejopai:

a) pagal *molekulinių orbitalių modelį*;
b) pagal *atominių orbitalių modelį*.

a) Šiuo atveju visų molekulės branduolių elektronai priklauso junginiui ir jiems turi įtakos kiti elektronai. Galvoje turimi tiek molekuliniai, tiek atominiai energijos lygmenys.

b) Šiame paprastesniame, bet ne tokiame tiksliame, modelyje molekulę sudarantys atomai traktuojami kaip atskiri atomai. Tačiau vienas ar daugiau išorinių elektronų gali ištrūkti iš atomo, kad galėtų pereiti į kito atomo išorinį sluoksnį.

Tarp molekulės atomų egzistuoja trauka, vadinama *cheminiu ryšiu*. Jį sudaro išoriniai, vadinamieji *valentiniai elektronai*.

Traukos stiprumas priklauso nuo ryšio stiprumo. Cheminiuose junginiuose protonų skaičius niekada nepakinta. Molekulių energija yra mažesnė už ją sudarančių laisvų atomų energiją.

Taip paaiškinamas junginio patvarumas, kadangi gamtoje egzistuoja medžiagų susidarymo su kuo mažesniu energijos kiekiu tendencija.

Sudarant junginį, daugelio elementų atomai linkę savo išorinį sluoksnį užpildyti elektronais.

Taip atsiranda *elektronų oktetas* — būdinga inertinių dujų konfigūracija. Jos metu atomai atiduoda, prisijungia elektronus arba juos pasidalija su kitais atomais. Pirmieji periodinės sistemos elementai nuo kitų skiriasi tuo, kad turi tik vieną (pvz., vandenilis) arba du elektronus (pvz., helis).

Joninis ryšys

Šios ryšio rūšies junginiai sudaryti ne iš molekulių. Čia elektronai tiesiog pereina iš vieno atomo į kitą, t. y. vienas atomas atiduoda vieną ar daugiau elektronų, kuriuos prisijungia kitas atomas. Elektronus atiduodantis atomas tampa teigiamu jonu (*katijonu*), kurio teigiamas krūvis atitinka atiduotų elektronų skaičių. Elektronus prisijungiantis atomas tampa neigiamu jonu (*anijonu*), turinčiu lygiai tiek neigiamų krūvių, kiek prisijungė elektronų.

Pirmosios grupės (šalutinės A grupės) elementų teigiamą arba neigiamą *valentingumą* nurodo grupės numeris. Pvz., kalio valentingumas +1, kalcio +2. Paskutinės grupės (šalutinės A grupės) elementų neigiamas jonų valentingumas sužinomas iš grupės numerio atėmus 8, pvz., chloro: $7 - 8 = -1$, deguonies: $6 - 8 = -2$. Inertinių dujų valentingumas yra 0.

Kietos būsenos joniniai junginiai sudaro trimatę kristalinę gardelę. Šios gardelės taškuose pakaitomis esti teigiami ir neigiami jonai, tarp kurių veikia stiprios elektrostatinės traukos jėgos. Kadangi joninei struktūrai suardyti reikia daug energijos, joniniai junginiai lydosi aukštoje temperatūroje.

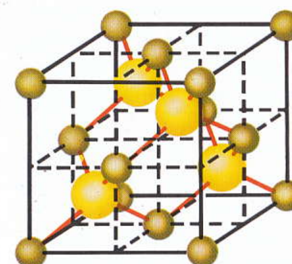
Gardelės energija yra jonų grupės trimatėje gardelėje padidintas energijos kiekis. Jos vertei nusakyti reikia žinoti gardelės struktūrą, atstumą tarp jonų bei jonų krūvius. Panagrinėkime joninį junginį M^+X^-. Jis sudaro kubo formos gardelę, kurioje atstumas tarp jonų yra r. Taikant trigonometrines formules, galima įrodyti, kad M^+ joną supa 6 X^- jonai r atstumu. Toliau: jį supa 12 M^+ jonų $r\sqrt{2}$ atstumu, 8 X^- jonai $r\sqrt{3}$ atstumu, 6 M^+ jonai $2r$ atstumu ir 24 jonai $r\sqrt{5}$ atstumu ir t. t.

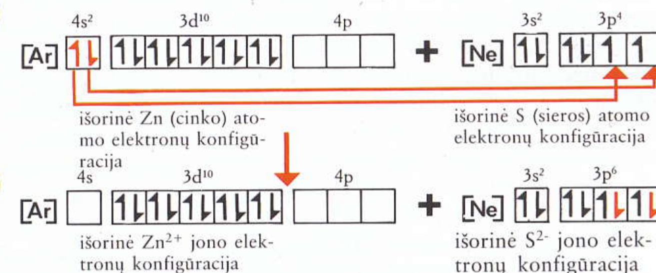
Elektrostatinės energijos suma gaunama iš formulės. Ji vadinama *Madelungo konstanta*, pateikiama skliausteliuose, ir priklauso tik nuo geometrinio jonų išsidėstymo. Norint nustatyti kristalo gardelės

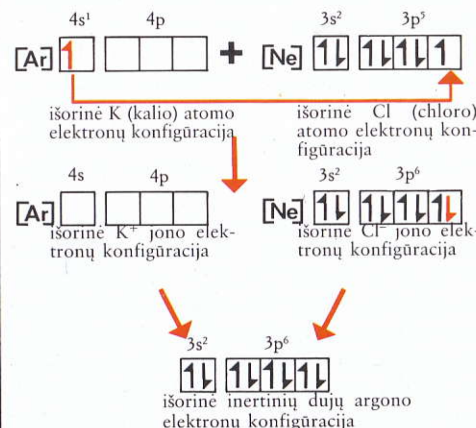
Joninis ryšys

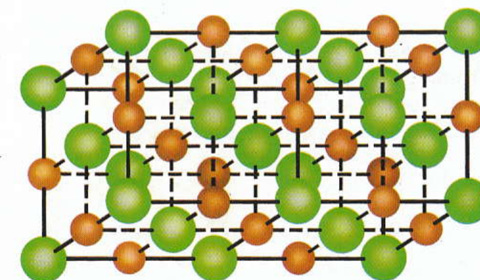
Elementas	Atominis skaičius	Išorinė elektronų struktūra
Li	3	[He] 1 ▢▢▢
Be	4	[He] 1↓ ▢▢▢
B	5	[He] 1↓ 1 ▢▢
C	6	[He] 1↓ 1 1 ▢
N	7	[He] 1↓ 1 1 1
O	8	[He] 1↓ 1↓ 1 1
F	9	[He] 1↓ 1↓ 1↓ 1
Ne	10	[He] 1↓ 1↓ 1↓ 1↓
Na	11	[Ne] 1 ▢▢▢
Mg	12	[Ne] 1↓ ▢▢▢
Al	13	[Ne] 1↓ 1 ▢▢
Si	14	[Ne] 1↓ 1 1 ▢
P	15	[Ne] 1↓ 1 1 1
S	16	[Ne] 1↓ 1↓ 1 1
Cl	17	[Ne] 1↓ 1↓ 1↓ 1
Ar	18	[Ne] 1↓ 1↓ 1↓ 1↓

1 pav. Mažųjų periodų elementų atominiai skaičiai ir išorinė elektronų struktūra


$Zn^{2+}S^{2-}$ kristalinė struktūra






K^+Cl^- kristalinė struktūra

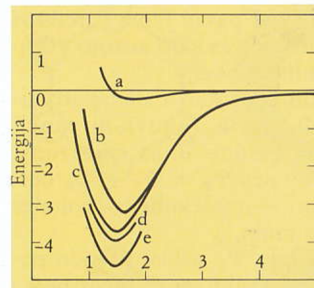
2 pav. $Zn^{2+}S^{2-}$ ir K^+Cl^- joniniai ryšiai

energiją, reikia atsižvelgti ir į elektrostatinę atostūmio energiją, kuri atsiranda persidengus jonų debesims.
Išlydyti ar ištirpinti joniniai junginiai yra elektros laidininkai, nes jie turi laisvus elektros krūvius.
Kalio chloride K^+Cl^- (ne KCl) kalio atomai (atominis skaičius 19) atiduoda vieną išorinį elektroną ir tampa kalio katijonu, turinčiu 19 protonų branduolyje ir 18 elektronų sluoksnyje. Atiduodamą elektroną prisijungia chloro atomas (atominis skaičius 17), kuris virsta chloro anijonu, turinčiu 17 protonų ir 18 elektronų. Abu jonai dabar turi 8 elektronais užpildytą išorinį sluoksnį (kaip argonas).
Kubo formos K^+Cl^- kristaluose kiekvieną K^+ joną supa 6 chloro jonai, o kiekvieną Cl^- joną — 6 kalio jonai.
Magnio sulfide (Mg^{2+} + S^{2-}) magnio atomas atiduoda 2 elektronus sieros atomui. Susidarę Mg^{2+} ir S^{2-} jonai turi arba neono, arba argono struktūrą. Jų valentingumas lygus +2 ir –2.
Periodinės sistemos viduryje esantys elementai nesiekia įgyti inertinių dujų konfigūracijos. Todėl jų jonų valentingumas yra skirtingas. Pvz., geležis gali atiduoti 2 elektronus ir tapti geležies (II) jonu (Fe^{2+}) arba atiduoti 3 elektronus ir tapti geležies (III) jonu (Fe^{3+}). Tokiu atveju jonų valentingumas lygus +2 ir +3.
Jonizuotas sidabras atiduoda vieną elektroną, taigi lieka 18 išorinių elektronų. Kadangi Ag^+ jonų valentingumas yra +1, o deguonies (O^{2-}) lygus –2, tai du sidabro atomai jungiasi su vienu deguonies atomu.

Kovalentinis ryšys

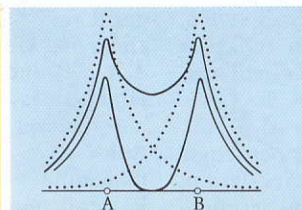
Taip pat ir molekulėse su kovalentiniu ryšiu atomai siekia stabiliausios elektronų konfigūracijos — inertinių dujų konfigūracijos. Šio tipo ryšiui būdinga tai, kad elektronai nei visiškai atiduodami, nei prisijungiami, dažniau molekulę sudarantys atomai turi vieną ar keletą bendrų elektronų. Kai vienas atomas dalinai atiduoda, o kitas dalinai prisijungia elektroną, atsiranda elektronų porų ryšys, kurio atveju abiem elektronams turi įtakos abiejų branduolių traukos. Kuomet turima viena bendra elektronų pora, susidaro *viengubasis ryšys*, kai turimos dvi poros — *dvigubasis ryšys*, o kai trys poros — *trigubasis ryšys*. Taigi ryšys, kuriam būdingos bendros elektronų poros, vadinamas *kovalentiniu ryšiu*. Šį ryšį aprašė Luisas. Remiantis kvantine-mechanine atomo teorija, kiekybiškai interpretuojama Luiso teorija.
Bendruoju atveju skiriamos dvi kvantinės mechanikos teorijos: *valentinių ryšių teorija* (VR) ir *molekulinių orbitalių teorija* (MO). VR teorija aiškina Luiso teorijoje išdėstytas kokybines mintis. Iš dviejų atomų A ir B (abu jie yra vandenilio atomai) sudarytoje sistemoje laikoma, kad atomo sistemą A ir be galo nutolusią atomo sistemą B aprašanti banginė funkcija yra sandauga banginių funkcijų *ΨA* x *ΨB*, kurių kiekviena atskirai aprašo abu atomus. Bendroji energija lygi atskirų atomų energijų sumai, vadinasi, $E_{AB} = E_A + E_B$.
Kai abu atomai pasiekia ryšio atstumą, jau pirmo priartėjimo metu galima įžvelgti, kad banginė funkcija gali būti išreikšta $\Psi_1 = \Psi_A(1) \times \Psi_B(2)$. Čia elektronas 1 priklauso atomui A, o elektronas 2 — atomui B. Apskaičiavus naujos banginės funkcijos energiją, kaip atstumo tarp branduolių funkciją, gaunama kreivė a (žr. 1a pav.). Kreivė e (žr. 1e pav.) vaizduoja realią H_2 molekulės potencinės energijos funkciją — tai padeda išaiškinti VR teoriją. Gautoji kreivė aiškiai parodo potencinės energijos funkcijos eigą, bet ne faktines skaitines vertes.
Aprašymas žymiai pagerėja (žr. 1b pav.), panaudojus banginę funkciją $\Psi_{kov} = \Psi_A(1) \times \Psi_B(2) + \Psi_A(2) \times \Psi_B(1)$, kurioje atsižvelgiama į elektronų neatskiriamumą ir abipusius apsikeitimus jais tarp branduolių (todėl užrašas kov = kovalentinis). Iš tikrųjų ši funkcija Ψ_{kov} yra korektiškesnė, kadangi klaidinga laikyti, kad ryšio elektronai yra susijungę tik su savo pirminiu branduoliu.

Kovalentinis ryšys

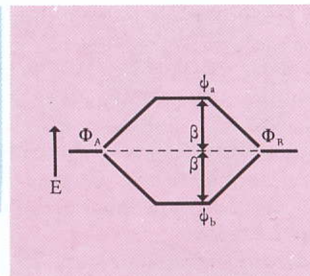


Atstumas tarp atomo branduolių

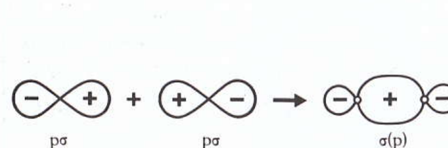
1 pav. Vandenilio molekulės potencinės energijos kreivė

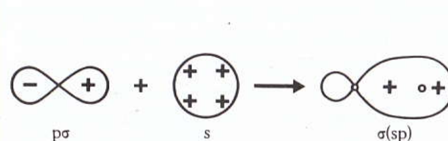


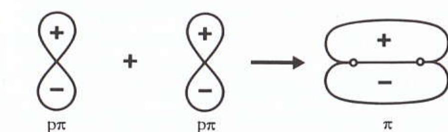
2 pav. Atominių orbitalių Φ_A^2 ir Φ_B^2 (...) bei molekulinių orbitalių Ψ_a^2 ir Φ_b^2 (—) elektronų tikimybės diagrama, apskaičiuota MO-LKAO metodu

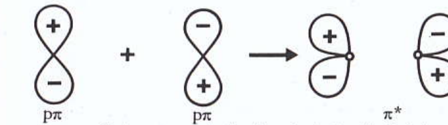


3 pav. Ψ_b ryšio ir Ψ_a antiryšio energijos lygmens diagrama, vaizduojanti dviatomę, vienos rūšies branduolių molekulę

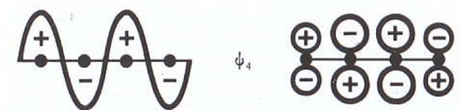


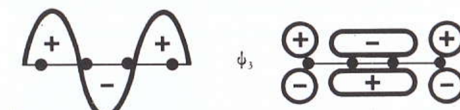


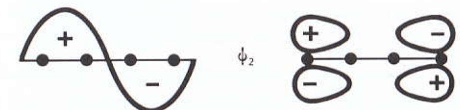


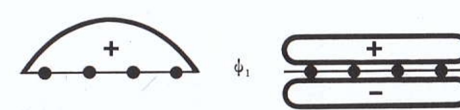


4 pav. Schema, vaizduojanti, kaip iš dviejų *s* arba *p* atominių orbitalių susidaro kai kurios molekulinės orbitalės









5 pav. Butadieno banginė funkcija. Kairėje — pagal laisvųjų elektronų modelį, dešinėje — pagal Hiukelio metodą.

Banginės funkcijos aprašymas dar pagerėja H_2 molekulės kovalentinio ryšio atveju, įvedus atominį skaičių Z į abi funkcijas $\Psi_A(1) \times \Psi_B(2)$ ir $\Psi_A(2) \times \Psi_B(1)$ vietoj vandenilio atominio skaičiaus $Z = 1$.

Skaičius Z^*, kuris yra mažesnis už Z, nurodo, kad molekulės elektronus perdengia branduolių krūvis. Gautoji kreivė (žr. p. 29, 1c pav.) yra labai artima eksperimentinei kreivei.

Paskutinioji kreivė (žr. p. 29, 1c pav.) gaunama, jeigu paisoma nors ir mažiausio Ψ įnašo į bendrą banginę funkciją, kuri aprašo molekulę su elektronais, besikeičiančiais vietomis tarp atomų A ir B. Šis metodas parodo, kaip molekulę suformuoja atominės orbitalės, kurioms persidengus galimi įvairūs kovalentiniai ryšiai.

MO teorijos išeities taškas yra kitas. Formuojant molekulę, atomo branduoliai tinkamai geometriškai išdėstomi ir nustatomos visos policentriškos molekulinės orbitalės, kuriose pasiskirstę elektronai (žr. taip pat atomines orbitales). Nors MO teorija yra žymiai arčiau fizikinės realybės nei VR teorija, reikia pabrėžti, kad elektrono, esančio keleto branduolių srityje, problemos matematiškai išspręsti praktiškai neįmanoma. MO teorija taikoma priartėjimams, įvertinant energijos būsenas bei orbitalių funkcijas.

LKAO — linijinė atominių orbitalių kombinacija. Šis metodas yra plačiausiai žinomas. Jo esmė ta, kad ryšių elektronai juda gana arti nuo branduolio ir reliatyviai nutolę nuo kitų elektronų, t. y. elektronas elgiasi taip, lyg priklausytų „artimo" atomo branduoliui. Nagrinėjant H_2^+ joninę molekulę, t. y. vandenilio molekulę su vienu elektronu, pagal MO-LKAO teoriją molekulė, esanti pagrindinėje būsenoje, aprašoma atominių orbitalių funkcijomis Φ_A arba Φ_B tik tuo atveju, jeigu elektronas priklauso tik *A* arba tik *B* branduoliui. Kai elektronas yra tarp abiejų branduolių, funkcijos $\Phi_A + \Phi_B$ sujungiamos. Būtent šios atominių orbitalių funkcijų linijinės kombinacijos sudaro abi H_2^+ joninės molekulės molekulines orbitales. Abiejų molekulinių orbitalių fizikinę prasmę parodo grafikas (žr. p. 29, 2 pav.). Jame pateiktos elektronų tankio kreivės kaip atstumo tarp *A* ir *B* branduolių funkcija.

Punktyrinės linijos vaizduoja abiejų atominių funkcijų Φ_A ir Φ_B santykinį tankį. Aukščiau esanti ištisinė linija iliustruoja molekulinės orbitalės $\Psi_b = \Phi_A + \Phi_B$ tankį, žemiau esanti — molekulinės orbitalės $\Psi_a = \Phi_A - \Phi_B$ tankį.

Molekulinė orbitalė Ψ_b aiškiai parodo padidintą elektronų tankį tarp abiejų branduolių (todėl *b* = *bonding*, rišančioji), tuo tarpu orbitalė Ψ_a toje pačioje srityje parodo labai nedidelį elektronų tankį (todėl *a*= *antibonding*, skiriančioji).

MO-LKAO metodu galima apskaičiuoti ir molekulinių orbitalių energijos būsenas. Gaunamos vertės, kurios yra suma kiekio funkcijos Q, atitinkančios atskiros Φ_A arba Φ_B orbitalės energiją ir orbitalių Φ_A ir Φ_B tarpusavio sąveikos energijos kiekį. Diagramoje (žr. p. 29, 3 pav.) pavaizduota Ψ_b energija $Q - \beta$ ir Ψ_a energija $Q + \beta$. Tai paprasčiausia diagrama, nes ji vaizduoja tik dviejų atominių orbitalių linijinę kombinaciją.

Vandenilio H_2^- atveju abi besijungiančios atominės orbitalės yra sferiškai simetriškos, o rišančioji molekulinė orbitalė simetriška branduolių jungimosi linijai (t. y. sukantis apie šią liniją, simetrija išlieka). Tokios orbitalės žymimos σ (žr. 4a pav.). Tame pačiame paveiksle pavaizduota orbitalė, kuri susidaro susijungus *s* ir *p* orbitalėms. Sukimosi simetrija išlieka. Toje pačioje iliustracijoje esančios trečioji ir ketvirtoji orbitalės yra atitinkamai rišančioji ir skiriančioji π orbitalė. Jos susidaro susijungus dviem *p* orbitalėms.

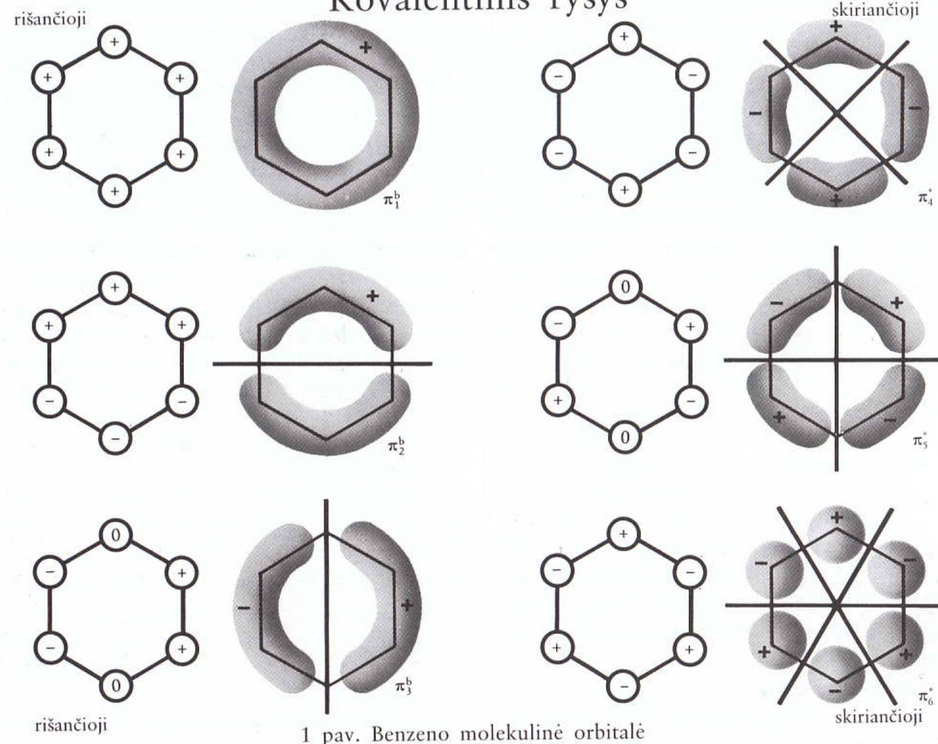
Šiuo atveju branduolių jungimosi linija yra mazginiame paviršiuje (t. y. paviršiuje, esančiame tarp orbitalės skilčių). Kaip pavyzdys, pateikiamos MO-LKAO metodu gautos butadieno (žr. p. 29, 5 pav.) ir benzeno (žr. 1 pav.) molekulinės orbitalės.

Ryšio poliškumas

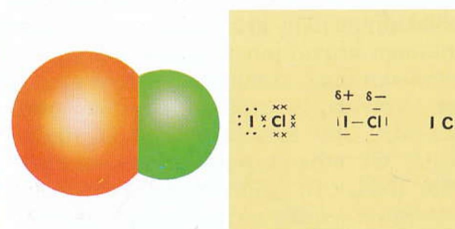
Kai ryšio elektronai vienodai pasidalija tarp atomų, neigiami molekulės krūviai pasiskirsto tolygiai ir susidaro *homeopolinis*

CHEMINIAI RYŠIAI

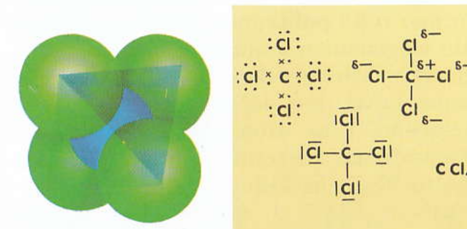
Kovalentinis ryšys



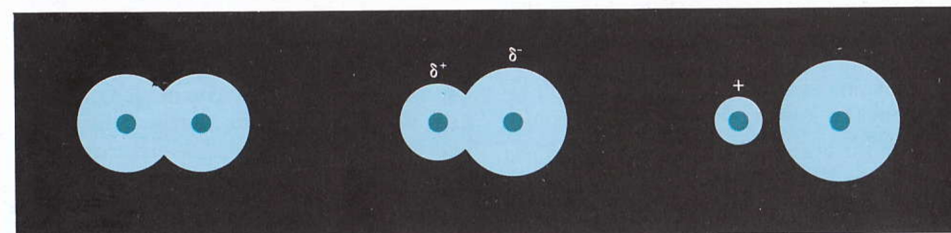
1 pav. Benzeno molekulinė orbitalė



2 pav. Jodo chlorido molekulė



3 pav. Anglies tetrachlorido molekulė



4 pav. Perėjimas nuo kovalentinio prie joninio ryšio

arba *nepolinis ryšys*. Šiame grynai kovalentiniame ryšyje, kuris susidaro H_2, Cl_2 ir N_2 molekulėse, abu atomai yra vienodi. Skirtingų elementų atomų elektronai išsidėsto asimetriškai. Susidaro elektrinis dipolis, kurio intensyvumas priklauso nuo konkrečių atomų. Molekulė yra polinė, ryšys — poliarizuotas kovalentinis arba heteropolinis, kadangi elektrinis neigiamumas prie vieno atomo yra didžiausias (tinka ir teigiamam krūviui). Tokios molekulės orientuotos elektriniame lauke. Molekulė yra elektriškai neutrali (turi tiek pat teigiamų, kiek ir neigiamų krūvių), poliškumas atsiranda dėl netolygaus elektros krūvių išsidėstymo, pvz., jodo chlorido (ICl) (žr. p. 31, 2 pav.). Kadangi chloro elektrinis neigiamumas yra didesnis už jodo, elektronų pora yra arčiau chloro atomo. Taip pat ir vandens molekulė yra polinė, nes deguonis elektronus traukia stipriau nei vandenilis. Jeigu du atomai simetriškoje daugiaatomėje molekulėje sujungti poliniu ryšiu, molekulė yra nepolinė, nes veikia kompensacinės jėgos.

Elektrinis neigiamumas — tai atomo branduolio tendencija pritraukti ryšio elektronus. Dviejų atomų su kovalentiniu ryšiu elektrinio neigiamumo skirtumas priklauso nuo ryšio poliškumo. Didesnio elektrinio neigiamumo atomas performuoja jungiantį elektronų debesį ir pritraukia elektronų krūvį, tuo pačiu tapdamas dalinai neigiamu. Kitas atomas, kurio elektrinis neigiamumas mažesnis, įgauna to paties dydžio teigiamą krūvį.

Koordinacinis ryšys

Čia du atomai turi bendrą elektronų porą, kurią sudaro tik vienas atomas. Šį ryšį turi patvarūs daugiaatomiai jonai, pvz., *oksonio jonas* $(H_3O)^+$. Dujinį vandenilio chloridą ištirpinus vandenyje, chloras perima visus viengubo kovalentinio ryšio elektronus.

Vandenilio branduolys (protonas) jungiasi su vandens deguonimi viena laisva deguonies elektronų pora, kuri dabar jau priklauso abiem. Kiekvieną iš trijų H supa 2 elektronai (kaip helyje). 2 vandens vandenilio atomai duoda po vieną iš dviejų ryšio elektronų, tuo tarpu trečiasis vandenilio atomas naudojasi deguonies elektronų pora. Susidarius oksonio jonui, visi atomai turi lygiavertes bendras elektronų poras. Deguonis, kaip ir vandens molekulėje, turi 8 išorinius elektronus, iš kurių 6 yra jo paties. Kadangi deguonis turi 6 valentinius elektronus, H_3O^+ išlieka teigiamas.

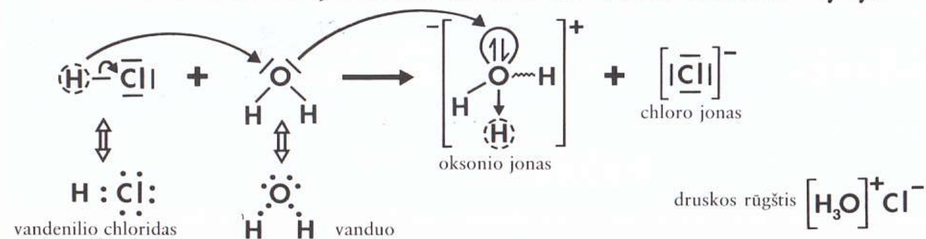
Amonio jonas $(NH_4)^+$ susidaro, kai amoniakas NH_3 prisijungia vieną protoną. Amonio jone N susijungęs su trimis H paprastu kovalentiniu ryšiu, o su ketvirtuoju H — koordinaciniu ryšiu, nes elektronų pora yra kilusi iš amoniako. Jone $(NH_4)^+$ azoto ryšys su kiekvienu iš keturių vandenilio atomų yra vienodo stiprumo. Nors iš azoto yra kilę tik 5 elektronai, jo išorinis sluoksnis visiškai sukomplektuotas. Tačiau azotas turi 5 valentinius elektronus, todėl $(NH_4)^+$ krūvis lieka teigiamas.

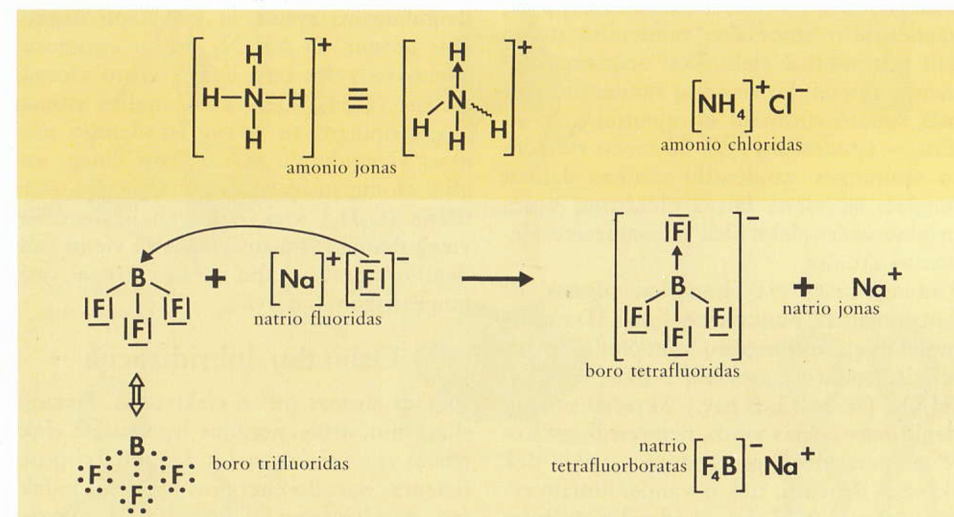
Boro fluorido jonas $(BF_4)^-$. Boro trifluoride BF_3 boras ir fluoras susijungę kovalentiškai. Jungiantis su natrio fluoridu Na^+F^-, fluorido jonas prisijungia prie boro ir sudaro bendrą elektronų porą. Boro atomą supa elektronų oktetas su 4 savais elektronais. Kadangi boro fluoridas yra trivalentis, tai $(BF_4)^-$ krūvis neigiamas. Šių molekulinių jonų krūvį kompensuoja kiti priešingo krūvio jonai. Taip vandenilio ir amoniako jonai kompensuoja savo neigiamus krūvius su anijono pagalba, pvz., chloride Cl^-. Susidaro druskos rūgštis $(H_3O)^+Cl^-$ arba atitinkamai amonio chloridas $(NH_4)^+Cl^-$. Boro tetrafluorido anijonas savo neigiamą krūvį kompensuoja su katijono pagalba, pvz., natrio (Na^+), ir susidaro natrio tetrafluorboratas $Na^+(BF_4)^-$.

Metališkasis ryšys

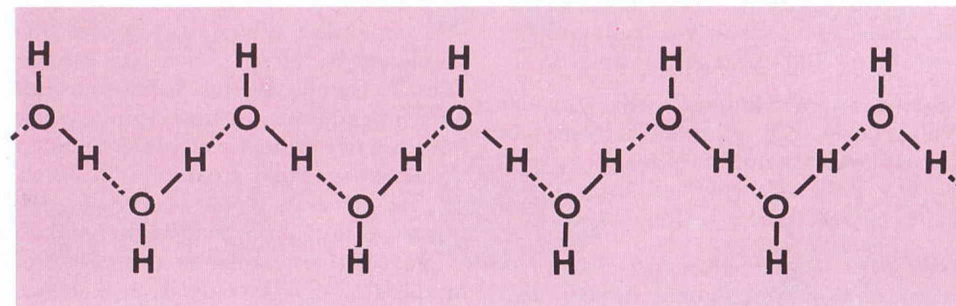
Jį sudaro sankaupa teigiamą krūvį turinčių metalo atomų, atidavusių vieną ar daugiau išorinių elektronų, kurie sudaro gaubiantį elektronų debesį. Šie elektronai priklauso visiems katijonams. Metalai yra milžiniškos molekulės, kuriose vienos rūšies atomai susijungę kovalentiškai. Kietoje būsenoje jie sudaro kubinės arba

Koordinacinis, metališkasis ir vandenilinis ryšys

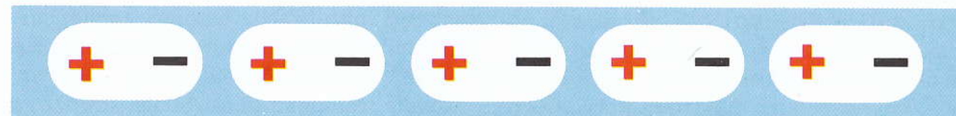




1 pav. Koordinaciniai ryšiai



2 pav. Vandeniliniai tilteliai vandens molekulėse



3 pav. Van der Valso traukos jėgos tarp polinių molekulių

heksagonalinės formos kristalines gardeles. Gardelės mazgus — teigiamus krūvius iš visų pusių apgaubia valentinių elektronų sudarytas „elektronų debesis“. Kadangi elektronai labai judrūs, metalai yra puikūs šilumos ir elektros laidininkai.

Vandenilinis ryšys

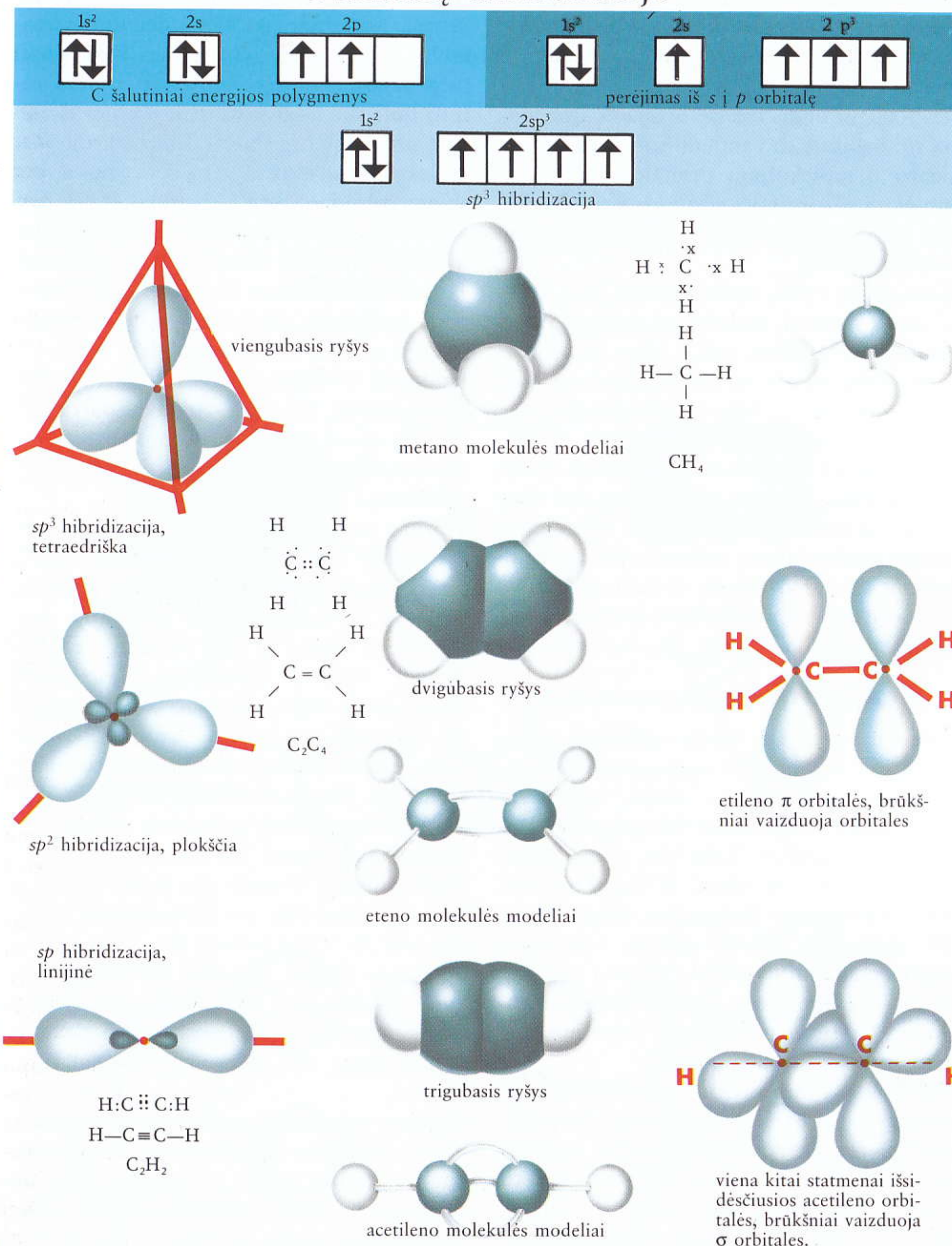
Tam tikruose vandenilio junginiuose, pvz., vandenyje ir amoniake, vandenilio atomą gali pritraukti 2 elektriškai neigiamų elementų atomai. Su vienu jų vandenilio atomas sudaro normalų kovalentinį ryšį, su kitu — *vandenilinį ryšį*. Su vienu elementu susijungęs vandenilio atomas dalinai jungiasi su viena laisva elektronų pora, priklausančia elektriškai neigiamesnio elemento atomui.
Kadangi ryšys yra chemiškai silpnas, jis vaizduojamas punktyrine linija. Daugelis molekulių, susijungusių vandeniliniais tilteliais, sudaro „asociatą“, pvz., vanduo $(H_2O)_n$ (žr. p. 33, 2 pav.). Skysčiai su vandeniliniais ryšiais verda neįprastai aukštoje temperatūroje, nes energijos reikia tiek skysčiui išgarinti, tiek ir vandeniliniam ryšiui nutraukti. Taigi vandenilio sulfidas (H_2S), neturintis vandenilinių ryšių, kai temperatūra normali, yra dujinis, tuo tarpu vanduo dėl esančių vandenilinių ryšių užverda tik 100 °C temperatūroje.

Silpnos tarpmolekulinės, arba van der Valso, jėgos. Tai silpnos elektrostatinės tarpmolekulinės traukos jėgos (žr. p. 33, 3 pav.). Jos paaiškina kohezijos jėgas, veikiančias tarp skysčių bei dujų molekulių.

Dvigubieji ir trigubieji ryšiai. Tai kovalentiniai ryšiai tarp 2 atomų, turinčių daugiau nei vieną bendrą elektronų porą. Du atomai, turintys 2 bendras elektronų poras, sudaro dvigubąjį ryšį, turintys 3 poras, — trigubąjį ryšį. Junginiai su dvigubaisiais ir trigubaisiais ryšiais yra nesotieji. Viena iš bendrų elektronų porų sudaro σ orbitalę, kilusią iš *s* arba p_x atominės orbitalės. Antroji dvigubojo ryšio pora arba antroji ar trečioji trigubojo ryšio pora sudaro π molekulinę orbitalę, kilusią iš p_y ir p_z atominių orbitalių.
Trigubuosiuose ryšiuose atomo orbitalės yra statmenos viena kitai. Dvigubuosiuose ir trigubuosiuose ryšiuose atstumai tarp atomų yra mažesni nei viengubuosiuose. CO_2 molekulėje anglies atomas sudaro 2 dvigubuosius ryšius su kiekvienu deguonies atomu. O štai N_2 atveju egzistuoja trigubasis ryšys tarp dviejų azoto atomų. Etilene (C_2H_4) kiekvienas anglies atomas yra susijungęs su dviem vandenilio atomais viengubuoju ryšiu. Tarp abiejų anglies atomų susidaro dvigubasis ryšys. Acetilene (C_2H_2) kiekvienas anglies atomas viengubuoju ryšiu susijungęs su vienu vandenilio atomu, o abu anglies atomai susijungę trigubuoju ryšiu.

Orbitalių hibridizacija

Anglies atomas turi 6 elektronus. Pirmojo sluoksnio, arba energijos lygmens, 2 elektronai yra *s* elektronai ir žymimi $1s^2$ (koeficientas nurodo energijos lygmenį, indeksas — elektronų skaičių). Iš 4 antrojo sluoksnio elektronų 2 suporuoti elektronai yra *s* atominėje orbitalėje, o 2 nesuporuoti — *p* atominėje orbitalėje, t. y. antrame sluoksnyje yra $2s^2 2p^2$ elektronai; keturios orbitalės nėra lygiavertės. Sočiuosiuose anglies junginiuose, tokiuose kaip metanas CH_4, anglies atomai vienodai jungiasi su keturiais vandenilio atomais. Taip yra todėl, kad vienas $2s$ atominės orbitalės elektronas perėjo į $2p$ orbitalę, ir keturios išorinių elektronų atominės orbitalės tapo hibridais, t. y. lygiavertėmis. Ši hibridizacija išreiškiama sp^3, kadangi dalyvauja $1s$ orbitalės elektronas ir $3p$ orbitalės elektronai; sp^3 hibridizacija būdinga anglies junginiams su 4 sočiaisiais valentingumais. Kai dvi sp^3 atominės orbitalės arba viena sp^3 orbitalė susijungia su *s* orbitale, susidaro σ orbitalės. Junginiuose su dvigubaisiais



1 pav. Viengubieji, dvigubieji, trigubieji anglies atomo ryšiai

ryšiais, pvz., etilene, anglies elektronų atominių orbitalių hibridizacija yra sp^2 hibridizacija, su vienu elektronu iš *s* orbitalės ir dviem elektronais iš *p* (pvz., p_z) orbitalės. Kai susijungia dvi sp^2 orbitalės arba viena sp^2 orbitalė su vandenilio *s* orbitale, susidaro σ molekulinės orbitalės. Etilene σ molekulinės orbitalės susidaro atsiradus ryšiui tarp anglies atomų ir anglies bei vandenilio atomų.

Kitos rūšies ryšio, egzistuojančio tarp abiejų anglies atomų, molekulinė orbitalė yra π molekulinė orbitalė, nes ji kilusi iš *p* orbitalės. Junginiuose su trigubaisiais ryšiais, pvz., acetilene, įvyksta *sp* hibridizacija, nes dalyvauja viena *s* ir viena *p* orbitalė. σ molekulinės orbitalės susidaro atsiradus ryšiui tarp anglies ir vandenilio atomų bei tarp abiejų anglies atomų. Kiti du ryšiai tarp dviejų anglies atomų atsiranda dėl π molekulinių orbitalių, kilusių iš p_y ir p_z atominių orbitalių bei išsidėsčiusių statmenai viena kitos atžvilgiu (žr. p. 21, 3, 4 pav.).

Mezomerija arba rezonansas

Kai kurių junginių, kurių molekulės sudarytos iš kovalentiškai susijungusių atomų, negalima pavaizduoti viena vienintele elektronine struktūrine formule, paaiškinančia jų savybes. Toks yra, pvz., sieros dioksidas SO_2. Ir siera, ir deguonis turi po 6 valentinius elektronus, taigi iš viso 18 elektronų. (Apie galimą valentinių elektronų išsidėstymą žr. 1 pav.) Linijinė forma negalima, nes, jeigu molekulė būtų linijinė, ji būtų simetriška ir nepolinė. Tačiau ji yra stipriai polinė.

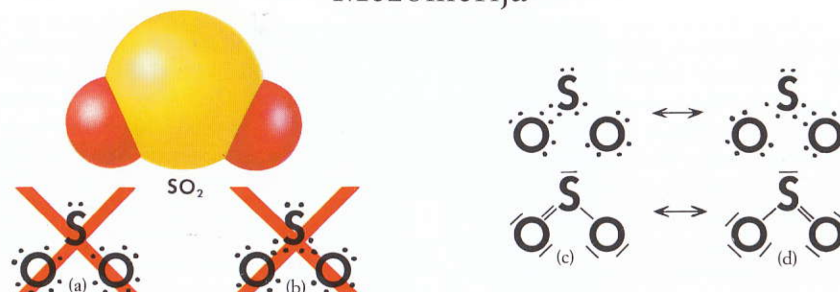
Forma *a* yra taip pat nepriimtina, kadangi siera turi 6 išorinius elektronus. Netinkama ir *b* forma, nes elektronai yra nesuporuoti, ir tokie junginiai — paramagnetiniai, t. y. juos traukia magnetas. Tačiau SO_2 yra diamagnetinis ir išstumiamas iš magnetinio lauko. Galimomis struktūromis lieka tik *c* ir *d* formos, kurios viena kitą atitinka. Čia sieros atomas viengubuoju ryšiu susijungęs su vienu deguonies atomu ir dvigubuoju ryšiu — su kitu, todėl tarp sieros ir abiejų deguonies atomų turėtų būti skirtingi atstumai. Tačiau iš tikrųjų atstumai nesiskiria. Taigi tikroji SO_2 molekulinė struktūra nėra nei *c*, nei *d*, bet abiejų hibridas, tarpinė forma. Reiškinys, kai tikroji struktūra yra tarpinis dviejų grafiškai pavaizduotų formų (*c* ir *d*) variantas, vadinamas *rezonansu* (žymima: ↔). Tiesioginiu rezonanso pavyzdžiu gali būti įvairūs rožinės spalvos tonai (atspalviai), kurie yra raudonos ir baltos spalvos (ir atvirkščiai) rezonansiniai hibridai. Rožinė spalva yra tarpinis tonas (atspalvis), kurio spalvos tonas (atspalvis) priklauso nuo to, kuri spalva dominuoja — raudona ar balta.

Svarbus junginys, kurio molekulės turi rezonansinę struktūrą, yra benzenas C_6H_6 (žr. 2 pav.). Jo formulę nustatė vokiečių fizikas F. A. Kekulė. Šioje plokščioje molekulėje 6 vienas su kitu susijungę anglies atomai sudaro taisyklingą šešiakampį (kiekvienas anglies atomas yra susijungęs su vienu vandenilio atomu). Anot F. A. Kekulės, anglies atomai susijungę vienas su kitu pakaitomis trimis viengubaisiais ir trimis dvigubaisiais ryšiais. Atstumai tarp atomų yra vienodi.

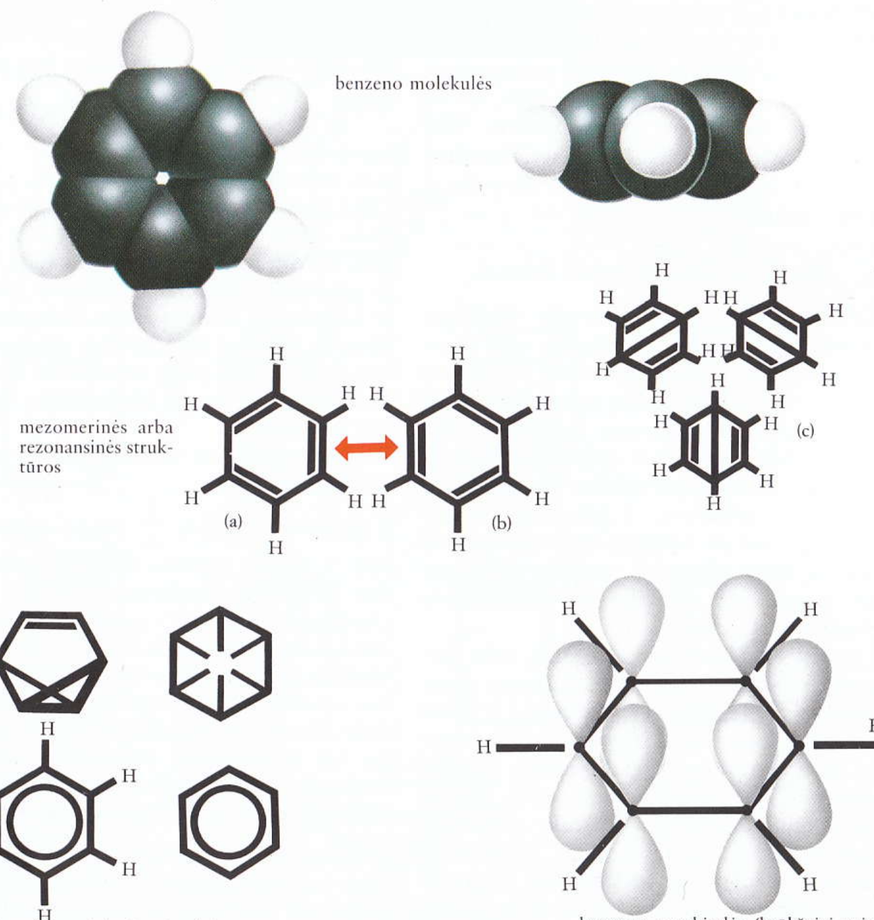
Todėl anglies atomai yra lygiaverčiai, o benzeno struktūra — rezonansinis hibridas (*a* ir *b*). Kitos formos (žr. 2 pav.) vaizduojamos rečiau. Šiandien benzeno molekulė vaizduojama Kekulės forma, kurios šešiakampis turi vidinį apskritimą, kad būtų parodytas visų šešių anglies ryšių tolygumas.

Benzene vyksta sp^2 anglies elektronų atominių orbitalių hibridizacija. Kiekvienas anglies atomas per σ molekulinę orbitalę susijungs su vienu vandenilio atomu, o anglies atomai vienas su kitu — per σ ir π orbitales. Molekulinės orbitalės išsidėsčiusios vertikaliai žiedo plokštumai.

Mezomerija



1 pav. Mezomerinės sieros dioksido formos



2 pav. Benzeno vaizdavimo formos

Kietieji kūnai

Tam tikros formos ir tūrio medžiagos vadinamos *kietaisiais kūnais*. Skiriamos dvi rūšys: *kristalai*, kurių atomai išsidėstę taisyklingai, ir *amorfiniai kūnai*, kurių atomai išsidėstę netaisyklingai (pvz., stiklo). Labai dažnai amorfinė būsena yra nestabili (*metastabili*) ir, laikui bėgant, vidinė struktūra lėtai, spontaniškai susitvarko. Po šio proceso susiformuoja kristalinės zonos. Taip atsitinka, pvz., su stiklu, kuris pasidaro drumstas (*išstiklėjimas*).

Medžiaga gali kristalizuotis įvairiomis formomis. Pvz., anglis gali būti tiek juodo, matinio, minkšto grafito, tiek permatomo, bespalvio, kieto deimanto pavidalo. Šis fenomenas vadinamas *polimorfizmu*. Kita vertus, medžiagos gali sudaryti bendrus kristalus (*izomorfizmas*), pvz., špinelių ir alūnų grupė.

Kietieji kristaliniai kūnai

Kristalas yra kūnas, kuriam būdingas taisyklingas atomų, molekulių arba jonų išsidėstymas. Kristalų struktūra nustatoma pagal tai, kaip jie laužia spindulius, ypač Rentgeno arba elektronų spindulius. Būdingą kristalo struktūrą suformuoja taisyklinga geometrinė, *periodiškai pasikartojanti kristalų struktūra*. 1 paveiksle pavaizduota periodinė kristalų struktūra sudaro *linijinę*, arba *vienmatę*, *gardelę*. Parametras, pagal kurį apibūdinama gardelė, yra elementarus atstumas *a*.

2 paveiksle pavaizduota *plokščia*, arba *dvimatė*, *gardelė*, kurią apibūdinantys parametrai yra elementarūs atstumai *a* ir *b* bei susidaręs kampas. Trimatės gardelės atveju parametrai yra lygiagretainio šoninės kraštinės *a*, *b*, *c* bei kampai α, β, γ. Visi šie parametrai sudaro *kristalo elementariąją gardelę*. Ji periodiškai pasikartoja erdvėje ir formuoja kristalą (žr. 3 pav.).

Dažniausiai pasitaikančiu trimatės gardelės atveju iš galimų ašių atkarpų (*a*, *b*, *c*) ir ašių kampų (α, β, γ) derinių gaunamos septynios kristalų sistemos, kurioms galima priskirti tik keturiolika vadinamųjų *Bravė gardelių* (žr. 4 pav.). Kiekvienas kristalas gali būti priskirtas kuriai nors vienai iš šių bazinių gardelių. Pvz., natrio kristalo gardelė yra kubo formos, viduje centruota, gardelę sudaro atomai kubo viršūnėse ir atomas kubo centre. Bendruoju atveju atstumai tarp atomų matuojami lūžiais identiškumo periode *a* (o ne kubinėse gardelėse kaip funkcijos *b* ir *c*), kai *a* vertė lygi 1. Pradinio atomo *A* koordinatės: $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, atomo H, esančio kubo centre, koordinatės bus tokios: $x=\frac{1}{2}$, $y=\frac{1}{2}$, $z=\frac{1}{2}$ (arba pusė identiškumo periodo *a*).

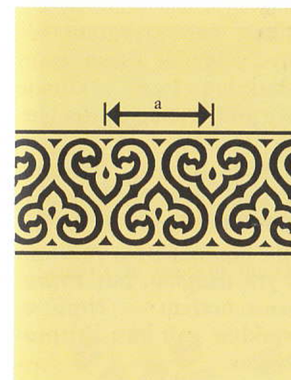
Kiti atomai žymimi taip: B(100), C(110), D(111) ir t. t. Skaičiai skliausteliuose nurodo atomo koordinates *x*, *y* ir *z* atžvilgiu. Svarbu nustatyti atomų skaičių vienoje gardelėje. Anksčiau minėtame pavyzdyje kiekvienas atomas kubo viršūnėse jungiasi su kitomis aštuoniomis elementariomis gardelėmis, taigi, susidarant kristalui, dalyvauja tik vienas aštuntadalis kristalinės gardelės.

Esančių viršūnėse atomų įnašas apskaičiuojamas taip:

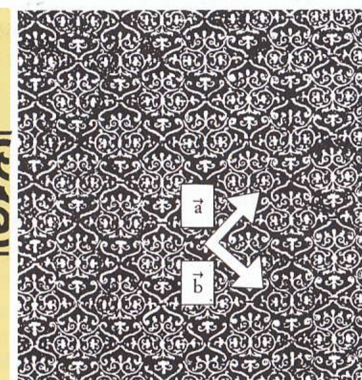
8 (kubo viršūnės) x $\frac{1}{8}$ (vieno atomo įnašas) = vienas atomas. Kadangi centre yra dar 1 atomas, kiekviena kubinė, viduje centruota elementari gardelė turi 2 atomus. Koordinacinis skaičius, t. y. bendras skaičius atomų, su kuriais kontaktuoja vienas atomas, yra 8. Paprastos kubinės gardelės koordinacinis skaičius yra 6, tuo tarpu kai plokštumoje centruotoje kubinėje sistemoje, t. y. turinčioje atomus kubo viršūnėse ir kubo sienelių centre, jis lygus 12.

Logiškas kietųjų kūnų klasifikavimo kriterijus yra egzistuojančių ryšių rūšis. Skiriami keturi pagrindiniai kietųjų kūnų tipai: valentiniai kristalai, van der Valso kristalai, joniniai kristalai ir metalai.

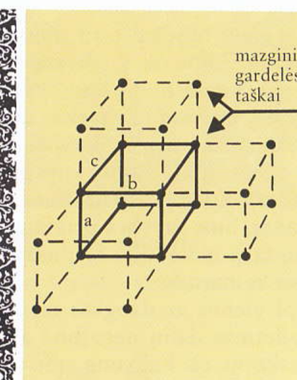
Kristalinės gardelės



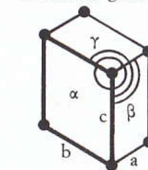
1 pav. Vienmatė gardelė

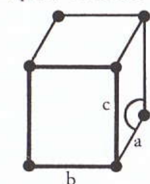


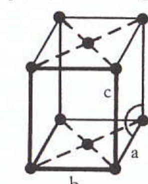
2 pav. Dvimatė gardelė

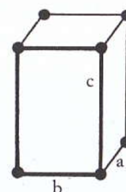


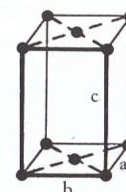
3 pav. Trimatė gardelė

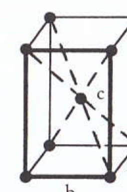


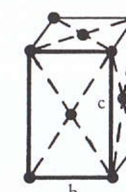


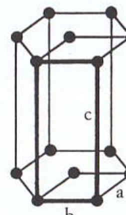


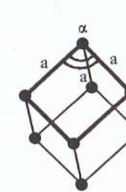


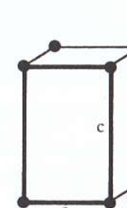


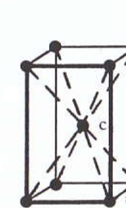


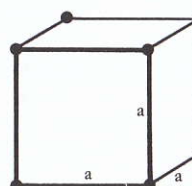


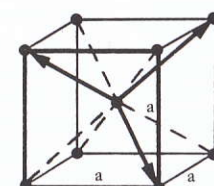


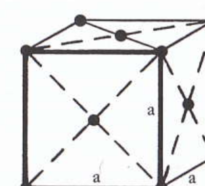












4 pav. Kristalinės gardelės, galinčios būti kiekvieno kristalo pagrindu

Tirpalai ir koloidai

Tarpinei būsenai tarp dujinių medžiagų ir kietųjų kūnų, t. y. skystai agregatinei būsenai, vienu metu būdingos kai kurios savybės, kurios yra tipiškos ir dujoms, ir kietiesiems kūnams. Skysčiai yra izotropiški ir takūs, kaip dujos, taip pat ir tankūs bei reliatyviai nesuspaudžiami, kaip kietieji kūnai. Šios savybės priklauso nuo veikiančių tarp molekulių tarpusavio jėgų prigimties ir masto.

Kai vienos ar daugiau medžiagų visumoje sudėtinių dalių negalima atskirti net mikroskopu, tai kalbama apie *homogeninę sistemą*. Grynosios medžiagos apibrėžtoje fizikinėje būsenoje yra homogeninės. Tai būdinga tiek paprastoms grynosioms medžiagoms, kaip, pvz., siera, tiek junginiams, tokiems kaip cukrus. Vis dėlto homogeninė sistema, pvz., tirpalas, neprivalo būti sudaryta iš grynų medžiagų. Dujų mišinys yra taip pat homogeninis.

Pagal Gibso taisyklę *fazė* yra aiškiais atskyrimo paviršiais atribota, fiziškai atskiriama materijos dalis. Kai vieno produkto ar bendroje kelių produktų visumoje mikroskopu įmanoma atskirti sudėtines produktų dalis, tai kalbama apie *heterogeninę sistemą*. Kiekviena sudėtinė dalis — žiūrint atskirai, homogeninė sistema — yra fazė. Kiekviena medžiaga, sudaranti sistemą, yra *komponentas*. Homogeninės sistemos turi tik vieną fazę, bet gali būti sudarytos iš įvairių komponentų. Heterogenines sistemas gali sudaryti:

— įvairios grynosios medžiagos, esančios įvairiose agregatinėse būsenose, pvz., ledas ir vanduo. Šiuo atveju yra vienas komponentas ir dvi fazės (skysta ir kieta);

— įvairių medžiagų mišiniai, pvz., molis ir smėlis, molis ir vanduo, vanduo ir aliejus. Šiuo atveju turim tiek pat fazių, kiek ir sudėtinių dalių, bei tiek pat komponentų, kiek ir grynųjų medžiagų. Pavyzdžiu gali būti granito uoliena, kurioje galime atskirti žėrutį, lauko špatą ir kvarcą.

Tirpalas yra homogeninis dviejų ir daugiau įvairių medžiagų dalelių (molekulių, atomų, jonų) mišinys. Tai yra būtent mišinys, o ne junginys, kadangi abiejų sudėtinių dalių kiekiai kinta. Pvz., stiklinėje vandens galima ištirpinti vieną, du ir daugiau šaukštų cukraus. Kiekvieną kartą gaunamas dviejų medžiagų tirpalas, tik kinta jo sudėtis. Kitas pavyzdys yra vandens maišymas su vynu bet kokiu santykiu. Rezultatas visada bus homogeninis mišinys. Medžiaga, kurios yra daugiau, bus *tirpiklis*, medžiaga, kurios mažiau — *tirpinys*. Tame pačiame tirpiklyje gali būti ištirpintos įvairios medžiagos.

Tirpalo koncentracija

Tai yra tirpinio kiekis tam tikrame tirpiklio kiekyje. Tirpalo koncentracija reiškiama įvairiai:

— masės procentais: ištirpusios medžiagos kiekiu gramais šimte gramų tirpalo. 2% valgomosios druskos tirpalas (NaCl) reiškia, kad šimte gramų tirpalo yra 2 g druskos (tirpinio) ir 98 g vandens (tirpiklio);

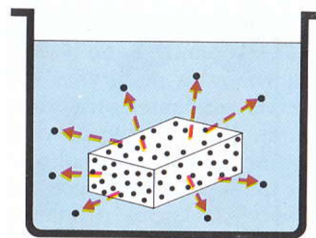
— moline koncentracija: tirpinio molių kiekiu 1 litre tirpalo. 1 litre 0,35 molinio valgomosios druskos tirpalo yra 0,35 moliai valgomosios druskos;

— normaline koncentracija: tirpinio gramekvivalentų kiekiu 1 litre tirpalo. 0,35 normalinis natrio chloridas (Na^+Cl^- 0,35 N) reiškia, kad 1 litre tirpalo yra 0,35 gramekvivalentai valgomosios druskos;

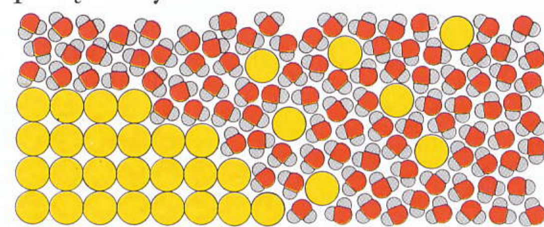
— molialine koncentracija: tirpinio molių skaičiumi tūkstantyje gramų tirpiklio. 3-molialinis natrio chloridas (Na^+Cl^- 3 m) reiškia, kad tūkstantyje gramų vandens yra 3 moliai druskos.

Svarbus duomuo — tirpalų tankis. Tirpalų sudėtis yra kintama. Vienas šaukštas cukraus lengvai ištirpsta stiklinėje vandens, taip pat ištirpsta ir antrasis, ir trečiasis šaukštas cukraus. Kai naujai įdėtas šaukštas cukraus nebeištirpsta, kalbama apie *sotųjį tirpalą*. *Tirpumas* nusako ištirpintos medžiagos (čia: cukraus) kiekį, kurio reikia sočiajam tirpalui gauti.

Tirpalų savybės

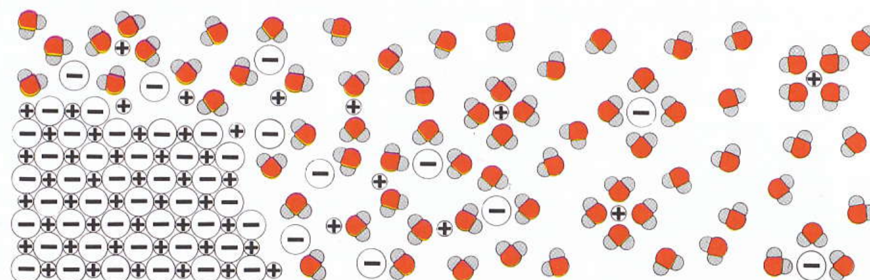


1 pav. Ištirpusios cukraus molekulės tarp vandens molekulių



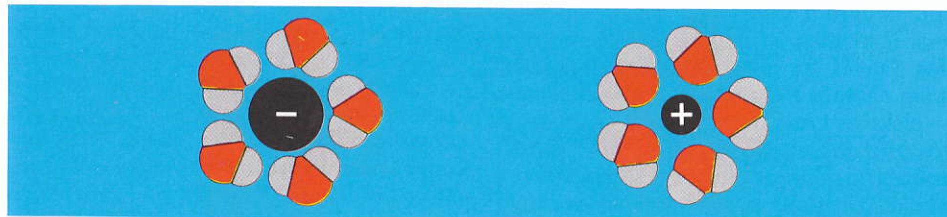
cukraus molekulė — vandens molekulė

2 pav. Cukraus molekulių tirpimas vandenyje (schema)

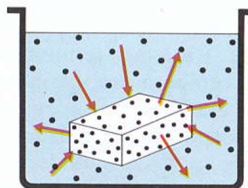


chlorido jonas Cl^- — natrio jonas Na^+ — vandens molekulė

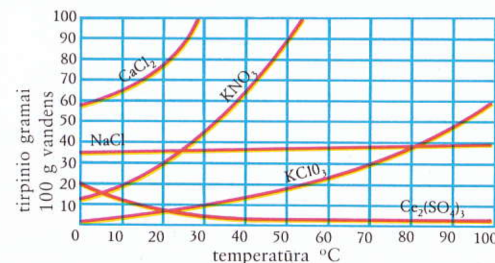
3 pav. Elektrolito (natrio chlorido) vandeninio tirpalo schema



4 pav. Vandens molekulės orientuoja savo dipolį priklausomai nuo jono krūvio



5 pav. Dinaminė sočiojo tirpalo pusiausvyra. Ištirpstančio tirpinio kiekis atitinka iš tirpalo išsiskiriantį kiekį.



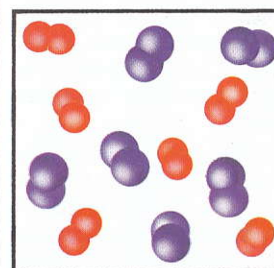
6 pav. Kai kurių medžiagų tirpumo priklausomybė nuo temperatūros

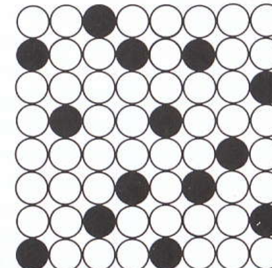
Sočiuosiuose tirpaluose egzistuoja dinaminė pusiausvyra, t. y. toks pat ištirpusio tirpinio kiekis vėl iškrinta nuosėdomis (žr. 5 pav.). Tirpumas kinta priklausomai nuo temperatūros. Dažniausiai jis didėja, tačiau gali ir mažėti (žr. p. 41, 6 pav.).
Tirpalų tirpiklis paprastai esti skystis, dažniausia vanduo. Tiek tirpiklis, tiek tirpinama medžiaga gali būti kieti, skysti ir dujiniai, t. y. bet kurios agregatinės būsenos medžiaga gali būti ir tirpiklis, ir tirpinys. Dujų mišiniai yra dujų tirpalai dujose. Metalų lydiniai — tai kietų tirpiklių ir kietų ištirpintų medžiagų tirpalai (pvz., bronza yra vario ir alavo lydinys, žalvaris — vario ir cinko lydinys).
Jeigu du skysčiai visiškai ištirpsta vienas kitame, jie yra *besimaišantieji*, pvz., vanduo ir vynas, vanduo ir alkoholis, alkoholis ir eteris. *Nesimaišantieji* skysčiai neištirpsta arba ištirpsta tik dalinai, pvz., vanduo ir eteris, vanduo ir aliejus. Abi skystos fazės gali arba susimaišyti smulkiausiais lašeliais, arba sudaryti du atskirus sluoksnius: apačioje bus didesnio tankio skystis.
Kai kristalas tirpsta, tirpiklio dalelės išsidėsto tarp kristalo dalelių. Tuo pačiu kristalo struktūra suardoma, dalelės atskiriamos ir visiškai susimaišo. Tirpale ištirpusios dalelės yra arba neutralios molekulės (kaip cukraus tirpaluose), arba elektrolitai — elektros krūvį turintys jonai (kaip druskos tirpaluose). Jų kryptimi orientuojasi polinės tirpiklio molekulės, supančios dalelę. Dažniausiai tirpalai yra vandeniniai.
Tirpinys gali būti:
— dujos, pvz., amoniakas arba anglies dioksidas. Koncentracija yra proporcinga dujų slėgiui;
— skysčiai, tokie kaip vynas, alkoholis ir t. t.;
— kietieji kūnai, tokie kaip cukrus arba druska.
Nevandeninių tirpalų pavyzdžiai yra šie: riebalai tetrachloretilene, lakas alkoholyje, jodas chloroforme ir t. t.
Pagal Henrio dėsnį dujų tirpumas, esant tam tikrai temperatūrai, yra tiesiog proporcingas dujų slėgiui. Be to, tirpumas, didėjant temperatūrai, mažėja.

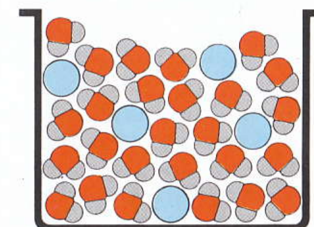
Fizinės tirpalų savybės

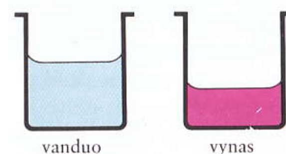
Tirpalų fizinės savybės yra kitokios nei juos sudarančių komponentų. Vyno ir vandens mišinys yra šviesesnis nei grynas vynas. Druska suteikia vandeniui sūrų, cukrus — saldų skonį. Jodo ir chloroformo tirpalas yra violetinės, o jodo ir alkoholio tirpalas — rudos spalvos. Reikšmingos yra *koligatyviosios* savybės, kurios priklauso ne nuo ištirpusių dalelių rūšies, bet nuo jų skaičiaus. Slėgis, kurio reikia, kad skystis tam tikroje temperatūroje užvirtų arba pereitų į garus, sumažėja, jeigu skystyje yra tirpinių. Tai paaiškėja iš elementaraus bandymo (žr. 4 pav.): po stikliniu gaubtu vanduo garinamas tol, kol visa vidinė atmosfera po gaubtu prisotinama vandens garų. Jeigu gryną vandenį pakeisime tokiu pačiu kiekiu vandeninio tirpalo, vandens išgaruos mažiau. Tirpalo tūris sumažės ne tiek daug. Kitas pavyzdys: po vienu stikliniu gaubtu yra du indai su vienodo tūrio skysčiais: (*a*) su vandeniu (grynu tirpikliu), (*b*) su vandeniniu cukraus tirpalu. Po tam tikro laiko vandens tūris sumažėjo, o tirpalo — padidėjo, kadangi kai kurios vandens molekulės garavimo fazės metu perėjo iš (*a*) į (*b*). Skysčio garų slėgio sumažėjimas priklauso nuo skaičiaus tirpiklio molekulių, pereinančių į garų būseną. Laisvas gryno skysčio paviršius susidaro iš tirpiklio molekulių, o tirpalo — iš tirpiklio molekulių ir tirpinio dalelių. Taigi antruoju atveju į garų būseną pereinančių tirpiklio molekulių skaičius bei garų slėgis yra mažesnis. Kad tirpalai linkę tirpiklio molekules sulaikyti, parodo ir tai, jog jie stingsta žemesnėje ir užverda aukštesnėje temperatūroje. Tirpalo garų slėgio sumažėjimas, žemesnė stingimo temperatūra, aukštesnė virimo temperatūra, lyginant su grynu tirpikliu, praskiestuose tirpaluose yra proporcingi tirpinio koncentracijai.
Diagramoje (žr. 6 pav.) pateiktas gryno skysčio, C_1 koncentracijos tirpalo ir C_2 koncentracijos (didesnės už C_1) tirpalo garų slėgio sumažėjimas, stingimo temperatūros kritimas, virimo temperatūros pakilimas.

Tirpalų savybės

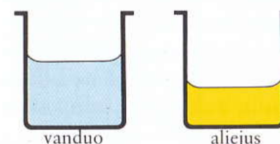

1 pav. Ištirpusių dujų schema


2 pav. Kietos medžiagos tirpale

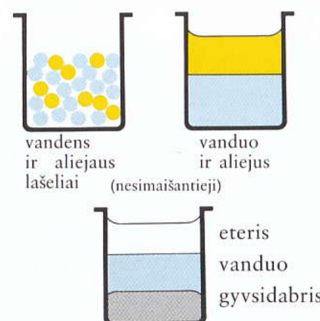

3 pav. Skysto tirpalo schema




vyno ir vandens mišinys (besimaišantieji skysčiai)

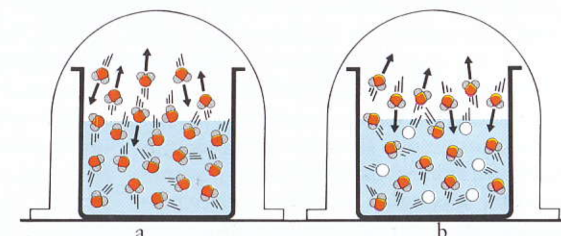


vandens ir aliejaus lašeliai — vanduo ir aliejus (nesimaišantieji)



(nesimaišantieji skysčiai, susisluoksniavę pagal tankį)

5 pav. Skysčių maišymasis

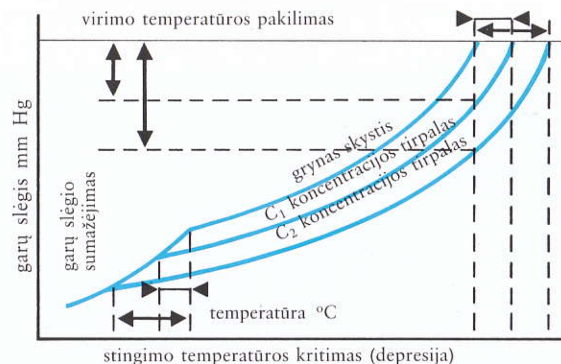


a — b

tirpiklio molekulės

tirpinio molekulės

4 pav. Garų slėgio mažėjimas tirpale



6 pav. Gryno skysčio, C_1 koncentracijos tirpalo, C_2 koncentracijos ($C_2 > C_1$) tirpalo garų slėgio, stingimo temperatūros ir virimo temperatūros kitimas.

Osmosas. Jeigu indą su poringomis sienelėmis, kuriame yra cukraus tirpalo, įstatysime į didesnį indą su grynu tirpikliu, tai, laikui bėgant, visas skystis bus mažiau saldus. Tirpiklio molekulės prasiskverbė pro poringas sieneles.
Osmosas yra atskirų tirpiklio molekulių prasiskverbimas pro puslaidę membraną. Į indą su vandeniu įstatomas iš apačios užkimštas puslaide membrana stiklinis vamzdelis su $CuSO_4$ tirpalu (mėlynu). (Membrana gaunama vario geležies cianidą $Cu_2Fe[CN]_6$ nusodinus ant poringo porceliano.) Puslaidė membrana leidžia prasiskverbti į vamzdelį tik tirpiklio dalelėms. Dėl to, laikui bėgant, vamzdelyje padidėja tirpalo kiekis, o mėlynos spalvos intensyvumas sumažėja. Dėl hidrostatinio slėgio tam tikru momentu skaičius tirpiklio molekulių, prasiskverbusių iš išorės į vamzdelio vidų, susilygina su skaičiumi tirpiklio molekulių, prasiskverbusių iš vidaus į išorę. Slėgis, reikalingas palaikyti pusiausvyrai tarp šių srovių, vadinamas *osmosiniu slėgiu* (žr. 1 pav.).
Osmosinį slėgį sukelia tirpinio dalelės, jis atitinka slėgį, kurį toje pačioje temperatūroje turėtų dujinis tirpinys, kai tūris lygus tirpalo tūriui.
Todėl šiuo atveju taikomos dujų būvio lygtys: $pV = nRT$ (p — osmosinis slėgis, V — tirpalo tūris, n = tirpinio molių skaičius, R = universalioji dujų konstanta, T = absoliučioji tirpalo temperatūra).

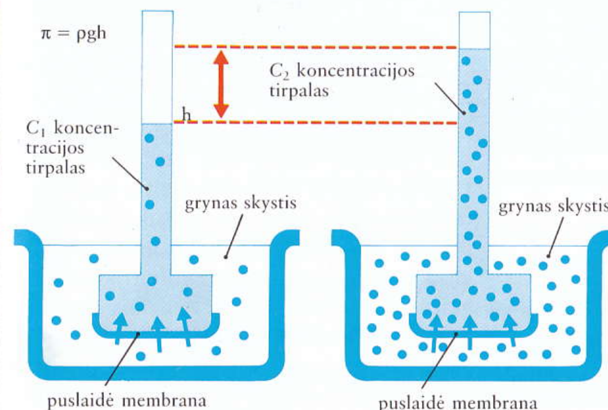
Koloidai

Suskirstymas į homogenines (grynąsias medžiagas arba tirpalus) ir heterogenines sistemas (dviejų ir daugiau medžiagų mišinius) yra vienareikšmiškas, tačiau dažnai šias sistemas atskirti vieną nuo kitos — sunku. Homogeninės sistemos pasitaiko dažniau nei heterogeninės. Tikruosiuose tirpaluose ištirpusių dalelių spindulys yra artimas molekulės spinduliui, t. y. ištirpusios medžiagos dalelės yra atomai, jonai, mažos molekulės ir iš kelių atomų ar molekulių sudaryti agregatai. Šie tirpalai yra skaidrūs ir ištirpusios medžiagos dalelės nematomos net mikroskopu. Jų nesulaiko filtras, ir jos nenusėda ant dugno (t. y. nevyksta sedimentacija), kai tirpalas stovi. Suspensijos yra heterogeninės sistemos, pvz., smėlis vandenyje.
Suspensija yra neskaidri, jos dalelės aiškiai matomos ir jas sulaiko filtras. Kai tirpalas stovi, šios dalelės nusėda. Tarp tikrųjų tirpalų bei suspensijų egzistuoja *koloidiniai tirpalai, koloidinės suspensijos* arba *koloidai*, pvz., klijai, krakmolas, želatina, albuminas ir t. t. Gausesnė sudedamoji dalis vadinama *disperguojančia faze*, o komponentai, esantys mažesniais kiekiais, t. y. koloidinės dalelės — *dispersine faze*. Dispersinės dalelės yra tokios mažos, kad nesudaro aiškiai matomos fazės; vis dėlto koloidą galima apibrėžti kaip tikrąjį tirpalą.
Atvirkščiai nei tikrieji tirpalai, koloidiniai tirpalai pro membraną, pvz., pergamentinį popierių, skverbiasi daug lėčiau. Paprastai jie yra neskaidrūs. Filtruojamasis popierius nesulaiko dispersinių dalelių, ir jos pro mikroskopą nematomos. Stovinčioje dispersijoje jos nusėda.
Tikrųjų ir koloidinių tirpalų bei suspensijų skirtumas priklauso tik nuo dispersinių dalelių dydžio, o ne nuo jų prigimties ar savybių. Tačiau šis skirtumas nedidelis. Vidutinis koloidinių dalelių (micelių) skersmuo svyruoja tarp 10^{-7} cm (10Å) ir 10^{-4} cm (10000 Å) (žr. 2 pav.). Miceles gali sudaryti ir atomų bei molekulių sankaupa, ir viena makromolekulė.
Kiekviena koloido aukso dalelė yra maždaug milijono aukso atomų sankaupa, tuo tarpu hemoglobinas yra viena makromolekulė.

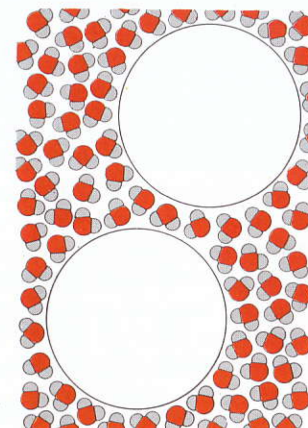
Koloidų savybės

Tindalio reiškinys. Tai šviesos spindulių išsklaidymas koloidiniame tirpale (žr. 3 pav.). Išsklaidymas vyksta izotropiškai, t. y. visomis kryptimis taip, kad statmenai šviesos spindulių skleidimo krypčiai esantis stebėtojas gali aiškiai matyti išsklaidytos šviesos pluoštą.

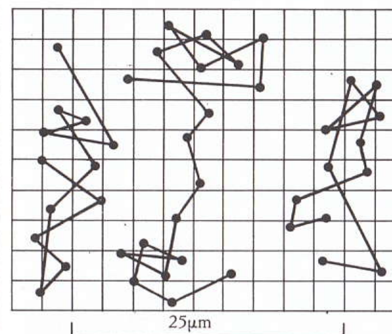
Osmosas; koloidinių tirpalų savybės



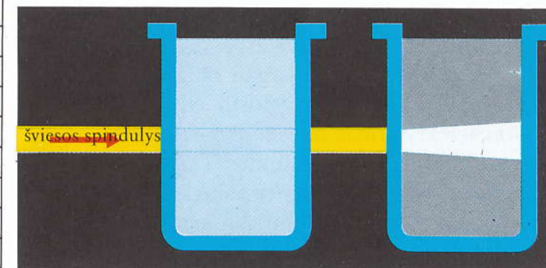
1 pav. Skirtingų koncentracijų ($C_2 > C_1$) tirpalų osmosinis slėgis



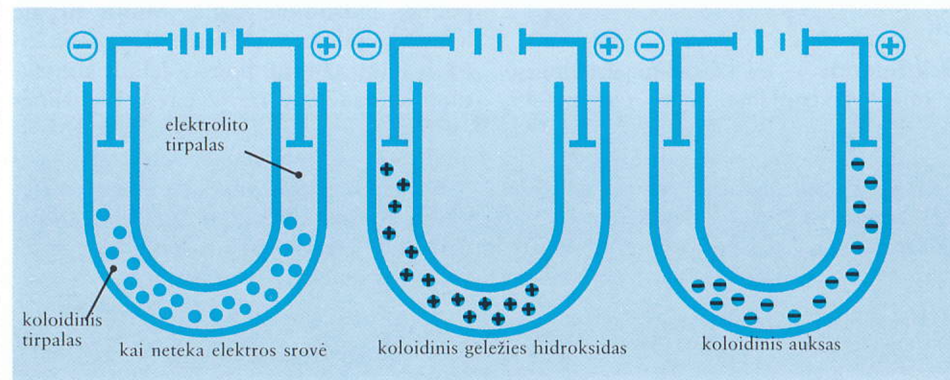
2 pav. Apytikslis koloidinių dalelių ir disperguojančios medžiagos molekulių dydžių santykis



4 pav. Brauno judėjimas



3 pav. Tindalio reiškinys



5 pav Elektroforezė

Kai šviesos spindulys eina pro tikrąjį tirpalą arba gryną skystį, šio efekto nestebime. Skirtinga elgsena priklauso nuo vidutinio dalelių dydžio santykio su krintančio spinduliavimo bangų ilgiu. Viena molekulė yra per maža, kad galėtų išsklaidyti šviesos spindulius. Analogiškas atvejis, kai pro langą krintančiuose saulės spinduliuose matome ore esančias dulkes.

Brauno judėjimas. Tindalio reiškinys parodo, kad koloidinės dalelės nėra nejudrios, bet kaip tik greitai, netvarkingai ir virpėdamos juda: šis dalelių judėjimas vadinamas Brauno judėjimu (žr. p. 45, 4 pav.). Kuo mažesnė dalelė, tuo greičiau ji juda.

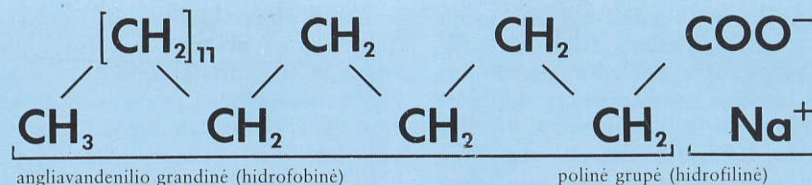
Adsorbcija — tai molekulių, atomų, jonų susikaupimas kitos rūšies medžiagos paviršiuje, susidarant plonam sluoksniui. Susikaupusias daleles su paviršiumi gali sujungti van der Valso jėgos arba valentiniai ryšiai. Susidaręs sluoksnis gali būti vienos dviejų dalelių skersmens storio. Šis nepaprastas selektyvumas padeda išskirti nešvarumus iš tam tikrų produktų. Taip valomas, pvz., rudas cukraus tirpalas, leidžiamas pro tam tikrų dumblių sluoksnį, kuris adsorbuoja nešvarumus. Tirpalas tampa skaidriu. Adsorbcinis pajėgumas iš esmės priklauso nuo paviršiaus. Koloidai, turintys didelį paviršių, yra stipriai adsorbuojami.

Elektroforezė — tai koloidinių dalelių judėjimas elektriniame lauke (žr. p. 45, 5 pav.). Kadangi koloidai patys turi krūvių arba savo paviršiuje adsorbuoja elektrolitus, jie gali pernešti elektros krūvius. Elektroforezė atliekama panašiame į U raidę vamzdelyje, kuriame yra koloidinio tirpalo. Į abi vamzdelio angas, neišmaišius koloido, įpilama elektrolito tirpalo. Tekant elektros srovei, koloidinės dalelės juda priešingo krūvio poliaus link.

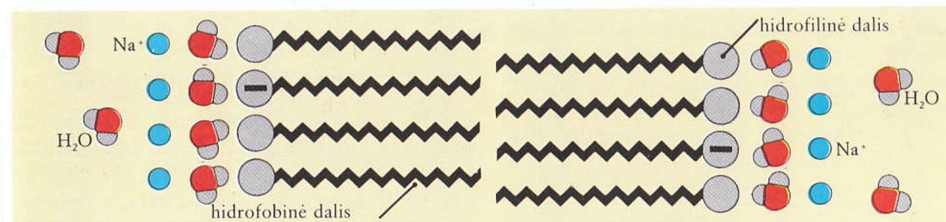
Dializė — tai santykinai didelių koloidinių dalelių atskyrimas nuo mažesnių, tokių kaip jonai ar mažos molekulės, naudojant puslaidę membraną. Puslaidė membrana praleidžia vandens ir kitas nedideles molekules bei jonus, bet sulaiko koloidus. Maišelį iš puslaidės membranos (celofano arba pergamento) su koloidinio aukso bei geležies ir chloro jonų tirpalais įmerkus į vandenį, vandens molekulės, Fe^{+} ir Cl^{-} jonai difunduoja ir prasiskverbia pro membraną. Koloidas lieka maišelio viduje. Dializė taikoma atskiriant baltymus nuo elektrolitų.

Koloidų suskirstymas. Pagal giminingumą disperguojančiai fazei skiriami *liofiliniai* (labai giminingi) ir *liofobiniai* (mažai giminingi arba visai negiminingi) koloidai. Jei disperguojanti fazė yra vanduo, kalbame apie *hidrofilinius* ir *hidrofobinius* koloidus. Pvz., skalbimo miltelių dalelę gali sudaryti hidrofilinė ir hidrofobinė dalis (žr. 1 pav.). Muilai paprastai yra riebalų rūgščių natrio ir kalio druskos. Angliavandenilinė muilo dalis (iš anglies ir vandenilio atomų) yra hidrofobinė ir atstumia vandens molekules, karboksilio grupė yra polinė, hidrofilinė dalis. Muilo tirpale hidrofobinės dalys išsidėsto viena šalia kitos ir leidžia hidrofilinėms dalims kontaktuoti su vandeniu (žr. 2 pav.). Riebalinės medžiagos suspensijoje arba aliejaus ir muilo tirpalo emulsijoje hidrofobinė tirpalo dalis kontaktuoja su riebalų dalelėmis ar aliejaus lašais, tuo tarpu hidrofilinė dalis išorėje sąveikauja su disperguojančia faze — vandeniu (žr. 3 pav.).

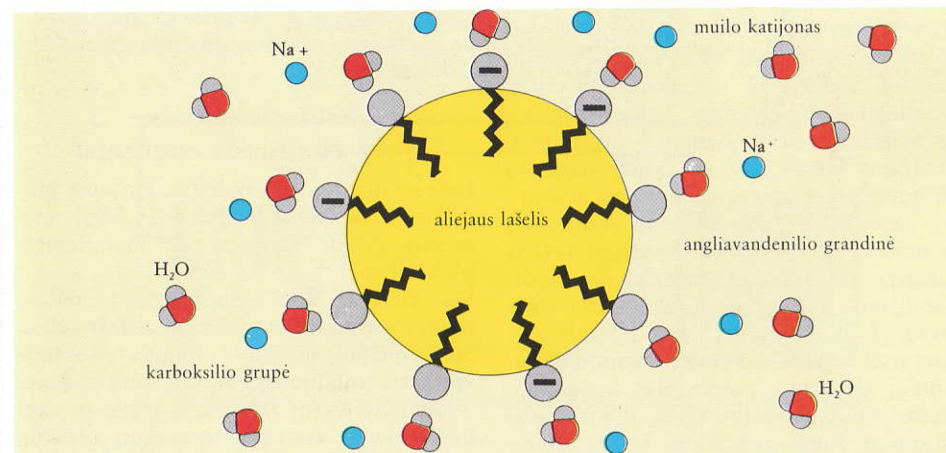
Koloidų savybės ir klasifikacija



1 pav. Hidrofobinė ir hidrofilinė muilo molekulės dalis



2 pav. Vandeninio muilo tirpalo schema



3 pav. Aliejaus emulsijos muilo tirpale schema

disperguojanti fazė	dispersinė fazė	pavadinimas	pavyzdžiai
dujos	kietasis kūnas	kietas aerozolis	dūmai, dulkės
dujos	skystis	skystas aerozolis	debesys
skystis	kietasis kūnas	zolis	dažai, želatina krakmolo dispersijos
skystis	skystis	emulsija	pienas, majonezas
skystis	dujos	putos	muilo putos
kietasis kūnas	kietasis kūnas	zolis	lydiniai smaragdai, rubinai
kietasis kūnas	skystis	kieta emulsija	želatina, sviestas
kietasis kūnas	dujos	kietos putos	pemza

4 pav. Koloidinių dispersijų klasifikacija pagal Ostvaldą

Elektrochemija

Patrinta į vilnonę skiautelę stiklinė lazdelė trauktų mažas popieriaus daleles ir stumtų nuo savęs tokiu pat būdu įtrintą kitą stiklinę lazdelę. Įelektrintuose kūnuose veikia *traukos* ir *stūmos* jėgos, t. y. *elektrinės jėgos*. Egzistuoja dvi elektros rūšys: *teigiama* (pvz., stiklo) ir *neigiama* (pvz., į vilnos skiautelę įtrintos bakelito lazdelės). *Elektrinis laukas* yra erdvė, kurioje veikia elektros krūviai. Du teigiamo arba neigiamo krūvių kūnai vienas kitą stumia, vienas teigiamo, kitas neigiamo krūvio kūnai vienas kitą traukia. Iš to išplaukia: *vienodi poliai vienas kitą stumia, skirtingi poliai vienas kitą traukia.*

Elektros krūvio vienetas yra *kulonas*, t. y. tam tikras krūvis, atstumiantis 1 metro atstumu nutolusį tokio paties dydžio krūvį 9×10^9 niutonų jėga.

Materija susideda iš atomų, kuriuos savo ruožtu sudaro dar mažesnės dalelės, tarp jų neigiami elektronai ir teigiami protonai. Prisijungdamas elektronus, kūnas įsielektrina neigiamai, atiduodamas — teigiamai. Neutralus kūnas turi po lygiai teigiamų (protonų) ir neigiamų (elektronų) krūvių.

Du vienodi kūnai (pvz., ledo rutuliukai) su nevienodu elektronų skaičiumi turi ir skirtingą *elektrinį potencialą*. Šis dydis matuojamas *voltais* ir nusako kūno elektrinio lauko intensyvumą. Stiklo ar plastmasės lazdele sujungtų metalinių rutuliukų elektrinis potencialas nepakinta. Kūnus sujungus varine viela, elektronai iš rutuliuko, kurio neigiamas krūvis didesnis, keliaus į kitą rutuliuką tol, kol skirtingi potencialai suvienodės. Tokie kūnai, kaip stiklas ar plastmasė, nepraleidžia elektros ir vadinami *izoliatoriais* arba *dielektrikais*. Kiti kūnai, pvz., varis, yra laidūs elektrai, todėl vadinami *laidininkais*.

Elektros krūvių srovė, tekanti laidininku, jungiančiu du skirtingų potencialų kūnus, vadinama elektros srove. Laidininkai skirstomi taip:

— *pirmos rūšies laidininkai:* kadangi jų elektronai laisvai juda, šie laidininkai gali būti laidūs elektrai;

— *antros rūšies laidininkai:* išlydyti ar ištirpinti joniniai arba galintys jonizuotis junginiai su judriais jonais.

Į elektrolito tirpalą įmerkus du priešingus elektrinius polius (žr. 2 pav.), *teigiami jonai* (*katijonai*) keliaus neigiamo poliaus link, o *neigiami jonai* (*anijonai*) — teigiamo poliaus link. Šis jonų judėjimas sudaro *elektrolitinę srovę*.

Nuo elektros — prie šiluminės energijos

Į indą su distiliuotu vandeniu (žr. 3 pav.), kuris yra labai blogas elektros laidininkas, įmerkiame metalinę vielą (pvz., varinę ar cinko), sujungtą su generatoriaus (baterijos) poliais. Tekant elektros srovei, įšyla viela, o tuo pačiu ir vanduo, kuris galiausiai pradeda virti. Elektros energiją pavertus termine, vanduo pereina iš skystos į dujinę būseną.

Nuo elektros — prie cheminės energijos

Inde su distiliuotu vandeniu, kuriame įpilta šiek tiek sieros rūgšties (H_2SO_4), elemento poliai sujungti su metalinėmis plokštelėmis.

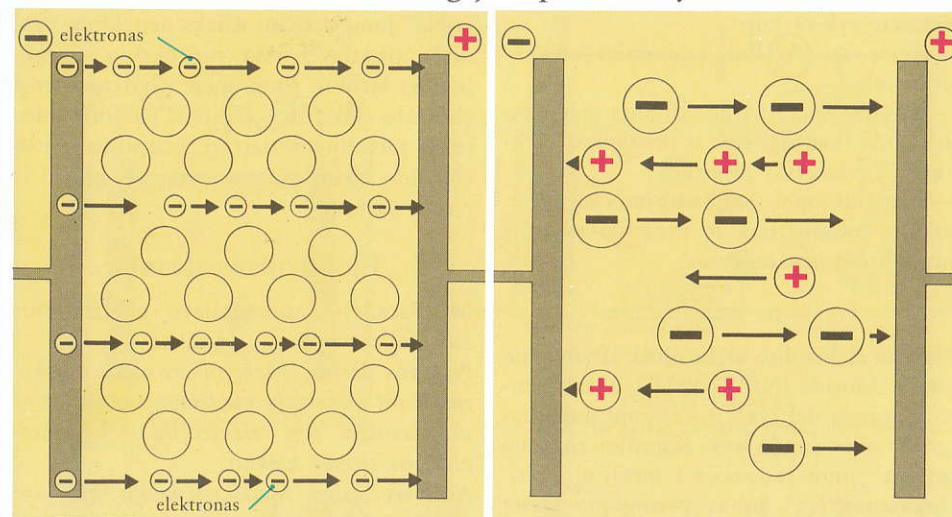
Šios viena su kita nesujungtos, į vandenį įmerktos plokštelės vadinamos *elektrodais*. Su neigiamu poliumi sujungta plokštelė yra *katodas*, sujungta su teigiamu poliumi — *anodas*. Esant tam tikrai įtampai, vanduo suskyla į savo sudėtines dujų pavidalo dalis: prie katodo — į vandenilį (H_2), prie anodo — į deguonį (O_2). Bandymo metu (žr. 4 pav.) elektros energija paverčiama chemine, elektrolitinis vandens skaidymo procesas chemiškai užrašomas taip:



$$2H_2O_{(s)} \rightarrow 2H_{2(d)} + O_{2(d)}.$$

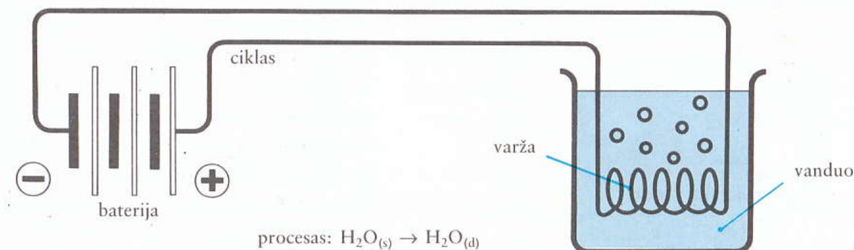
Bendruoju atveju elektrolizė yra tam tikrų medžiagų skaidymas elektros srove. Elektros srovės tekėjimo sąlyga yra uždaras ciklas bei elektrolitinė celė, t. y. indas su išlydytu ar ištirpintu elektrolitu (žr. p. 51, 1 pav.) bei dviem su srovės generatoriaus

Elektros energijos pertvarkymas

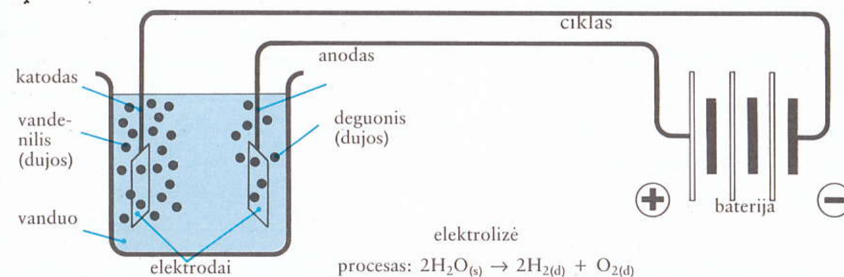


1 pav. Terminis metalų laidumas. Elektronai juda nuo neigiamo prie teigiamo poliaus.

2 pav. Elektrinis laidumas elektrolituose. Neigiami jonai juda anodo link, teigiami — katodo link.



3 pav. Elektros energijos pavertimas šiluma. Tekanti elektros srovė įšildo vandenį.



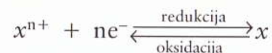
4 pav. Elektros energijos pavertimas chemine energija. Vanduo suskyla į savo sudėtines dalis.

poliais sujungtais elektrodais. Elektrolizės procesas vyksta taip:

— elektronai metaliniu laidininku juda katodo link;

— teigiami jonai (katijonai) juda neigiamo elektrodo (katodo) link ir prisijungia elektronus (*redukcijos procesas*);

— neigiami jonai (anijonai) juda teigiamo poliaus (anodo) link ir atiduoda elektronus (*oksidacijos procesas*).



$$x^{n+} + ne^- \underset{\text{oksidacija}}{\overset{\text{redukcija}}{\rightleftarrows}} x$$

Išlydyto elektrolito elektrolizė. Išlydytame natrio chloride (Na^+Cl^-) elektrolitinė srovė atsiranda dėl Na^+ ir Cl^- jonų judėjimo katodo arba anodo link. Katodinė reakcija yra Na^+ jonų redukcija į metalinį natrį. Kiekvienas Na^+ jonas prisijungia vieną elektroną ir virsta neutraliu atomu, t. y. $Na^+ + e^- \to Na$. Anodinė reakcija yra chloro jonų oksidacija. Kiekvienas Cl^- jonas atiduoda vieną elektroną ir tampa neutraliu chloro atomu (Cl). Du chloro atomai prie elektrodo susijungia į vieną dviatomę dujų pavidalo chloro molekulę (Cl_2). Iš čia:



$$2Cl^- \to Cl_{2(d)} + 2e^-.$$

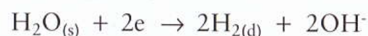
Bendra reakcija tokia:



$$2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow{\text{Elektrolizė}} 2Na + Cl_2.$$

Ji yra katodinės ir anodinės reakcijų suma.

Ištirpinto elektrolito elektrolizė. Nuo jonų priklauso elektrolitinės srovės atsiradimas. Vandeniniame natrio chlorido tirpale (žr. 3 pav.) vyksta tokia katodinė reakcija:



$$H_2O_{(s)} + 2e \to 2H_{2(d)} + 2OH^-$$

ir tokia anodinė reakcija:



$$2Cl^- \to Cl_2 + 2e^-.$$

Vykstant vandeninio natrio chlorido tirpalo elektrolizei, prie anodo susidaro Cl_2 (dujos), o prie katodo — vandenilis H_2 (dujos) bei hidroksido (OH^-) jonai. Kadangi Na^+ jonų skaičius išlieka nepakitęs, pradinis tirpalas virsta hidroksido tirpalu (natrio šarmu). Pramonėje išlydyto natrio chlorido elektrolizė taikoma gaminti chlorui ir metaliniam natriui, ištirpusio natrio chlorido elektrolizė — gaminti chlorui ir natrio šarmui.

Elektrolizės dėsniai

M. Faradėjus suformulavo pagrindinius elektrolizės procesų dėsnius.

Pirmasis dėsnis: *Elektrolizės metu išsiskyrusių ant elektrodų medžiagų masė tiesiog proporcinga pro elektrolitą tekėjusiam elektros srovės kiekiui.*

Antrasis dėsnis: *Medžiagų kiekis, kurį ant elektrodų išskiria vienodas elektros srovės kiekis, tiesiog proporcingas tų medžiagų elektrocheminiams ekvivalentams.*

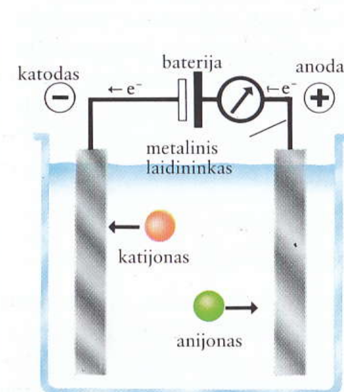
Pvz., $Cu^{++} + 2e^- \to Cu^0$ reakcijoje Cu^{++} elektrocheminis ekvivalentas lygus pusei vario atominės masės, kadangi vario jonui redukuoti į metalinį varį reikia dviejų elektronų. Elektros kiekis, reikalingas vienam elektrocheminiam ekvivalentui išskirti, vadinamas faradėjumi ir lygus 96500 kulonų (1 faradėjus = 96500 kulonų = = 96500 amperų per sekundę).

Pagal antrąjį Faradėjaus dėsnį, pratekėjus vienam faradėjui srovės, ant katodo gali išsiskirti 107,88 g sidabro ($Ag^+ + e^- \to Ag^0$), 31,27 g vario ($Cu^{++} + 2e^- \to Cu^0$), 27,93 g geležies ($Fe^{++} + 2e^- \to Fe^0$) ir 18,61 g geležies, jeigu buvo elektrolizuojamas geležies (III) jonus turintis tirpalas ($Fe^{+++} + 3e^- \to Fe^0$).

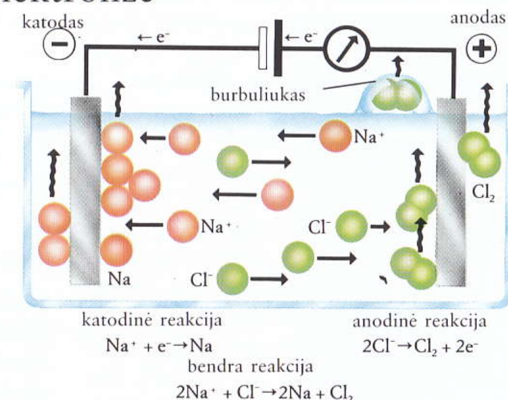
Nuo cheminės — prie elektros energijos

Cheminė energija paverčiama elektros energija baterijose (galvaniniuose elementuose) ir akumuliatoriuose.

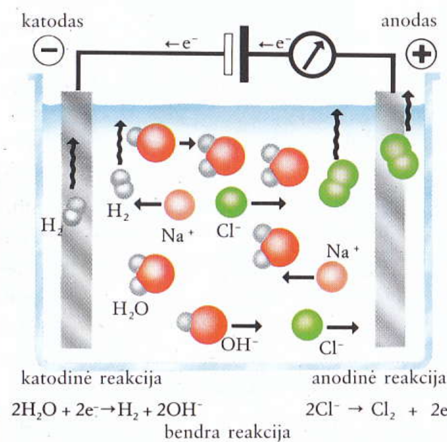
Elektrolizė



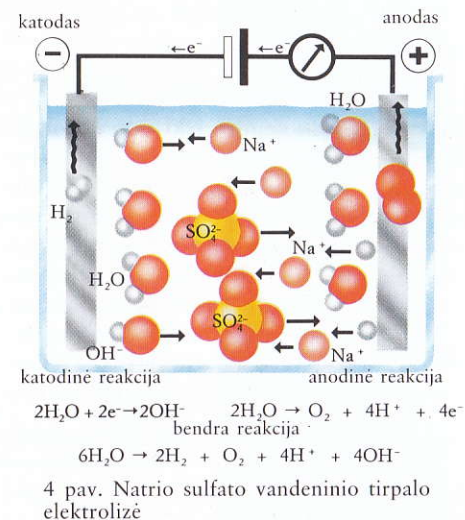
1 pav. Pagrindinis elektrolizės principas



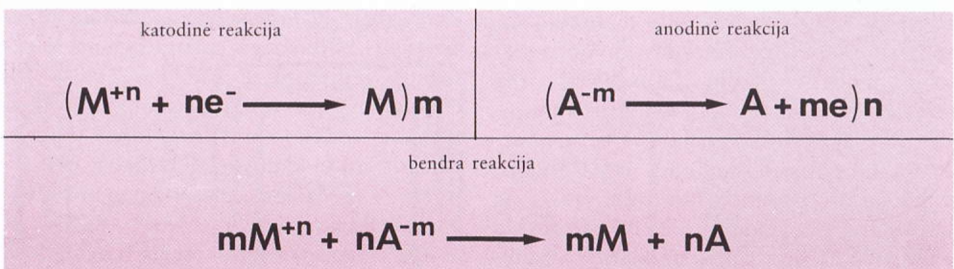
2 pav. Išlydyto natrio chlorido elektrolizė taikoma metalinio natrio ir chloro dujų gamybai



3 pav. Natrio chlorido vandeninio tirpalo elektrolizė



4 pav. Natrio sulfato vandeninio tirpalo elektrolizė



5 pav. Bendra elektrolizės proceso schema

Danielio elementas. Jį sudaro į cinko sulfato tirpalą ($ZnSO_4$) panardintas cinko elektrodas ir į vario sulfato tirpalą ($CuSO_4$) panardintas vario elektrodas. Elektrinis kontaktas tarp abiejų tirpalų realizuojamas per druskos tiltelį (druskos tiltelio pavyzdį žr. 3, 4 pav.). Elektrodus sujungus, pvz., elektros laidu, vykstant dviem cheminėms reakcijoms, elektros srovė teka iš $Zn^0/ZnSO_4$ elektrolitinės celės į $CuSO_4/Cu^0$ elektrolitinę celę. Pirmoji reakcija yra Zn^0 oksidavimas į Zn^{++} ($Zn^0 \rightarrow Zn^{++} + 2e^-$), antroji Cu^{++} redukavimas į Cu^0 ($Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu^0$). Danielio elemente bendra reakcija yra dalinių reakcijų ant katodo ir anodo suma:



$$Cu^{++} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{++}.$$

Elementas apibūdinamas taip:



$$Zn^0 \ / \ ZnSO_4 \ // \ CuSO_4 \ // \ Cu^0.$$

Potencialas vandenilio elektrodo atžvilgiu. Kitaip nei Danielio elemente, galvaninio elemento elektrodas gali būti ir taurusis metalas (pvz., platina, auksas ir t. t.), panardintas į redokso sistemos tirpalą. Pavyzdys gali būti platinos plokštelė, kurios paviršiuje adsorbuotos vandenilio dujos ir kuri dalinai panardinta į chlorato rūgšties tirpalą. Gali įvykti dvi elektrodinės reakcijos: kai elektrodas veikia kaip katodas, vyksta reakcija $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$, kai jis veikia kaip anodas — $\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e^-$. Potencialų skirtumas visuose galvaniniuose elementuose priklauso nuo katodo ir anodo potencialų. Todėl atskiro elektrodo potencialo negalima nustatyti. *Normalinis* arba *standartinis* potencialas gaunamas, kai vandenilio elektrodo potencialo vertė viennormaliniame tirpale laikoma lygia nuliui, vandenilio dujų slėgis tuo metu yra viena atmosfera, o temperatūra 25 °C. Bet kokio elektrodo potencialas pateikiamas vandenilio elektrodo potencialo atžvilgiu.

Vario-vandenilio elementas. Jį sudaro du puselemenčiai: vario elektrodas, panardintas į vario druskos tirpalą, ir platinos elektrodas su adsorbuotu vandeniliu, panardintas į rūgšties tirpalą. Anodinė reakcija:



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-.$$

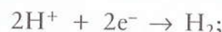
Katodinė reakcija:



$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu^0.$$

Elemento potencialas lygus -0,34 volto.

Cinko-vandenilio elementas. Jį sudaro puselementis iš metalinio cinko ir cinko druskos (pvz., cinko sulfato [$ZnSO_4$]) ir vandenilio puselementis. Čia katodinė reakcija yra tokia:



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2;$$

anodinė reakcija:



$$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-.$$

Elemento potencialas lygus 0,76 volto. Jeigu redokso potencialai vandenilio elektrodo atžvilgiu žinomi, galima nustatyti bet kokio elemento potencialus. Pvz., Danielio elemento potencialas gaunamas iš pusreakcijų potencialų vandenilio elektrodo atžvilgiu. Iš čia:

$$0{,}76 - (-0{,}34) = 1{,}1 \text{ volto}.$$

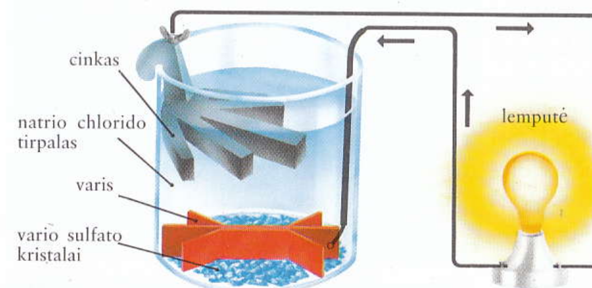
Oksidacijos-redukcijos procesai

Oksidacija yra elektronų atidavimas. Medžiaga, atiduodanti elektronus, oksiduojasi. Reakcijoje $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ cinko atomas atiduoda 2 elektronus ir oksiduojasi į Zn^{2+} joną. *Redukcija yra elektronų prisijungimas.* Medžiaga, prisijungianti elektronus, redukuojasi. $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ reakcijoje Cu^{2+} jonas prisijungia 2 elektronus ir redukuojasi. *Reduktoriai* yra medžiagos, atiduodančios elektronus, *oksidatoriai* — medžiagos, prisijungiančios elektronus. Reakcijoje $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ cinkas yra reduktorius (oksiduojasi į Zn^{2+}), o Cu^{2+} jonas — oksidatorius

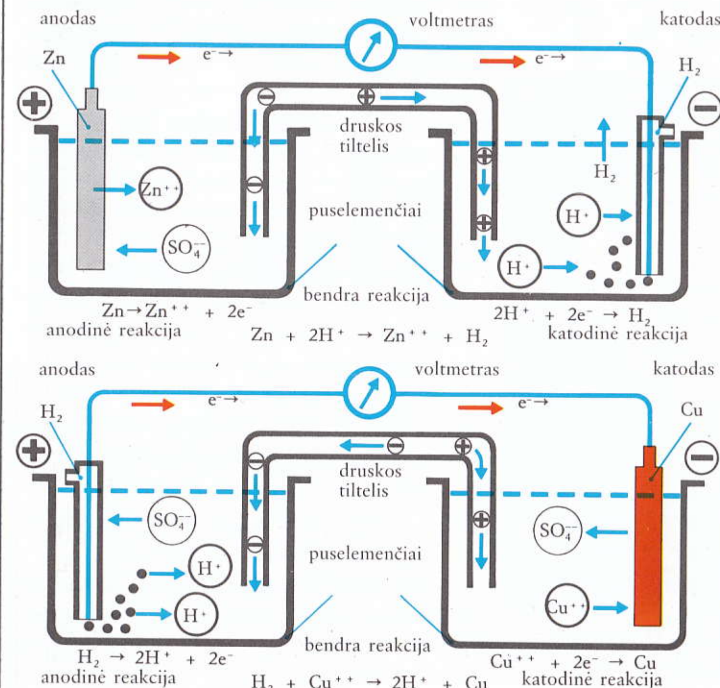
Energijos kitimas

Li	$\rightarrow Li^+ + e^-$	+3,05	H_2	$\rightarrow 2H^+ + 2e^-$	-0,000
K	$\rightarrow K^+ + e^-$	+2,93	Cu	$\rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	-0,345
Na	$\rightarrow Na^+ + e^-$	+2,71	Fe^{2+}	$\rightarrow Fe^{3+} + e^-$	-0,771
Mg	$\rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	+2,37	Ag	$\rightarrow Ag^+ + e^-$	-0,800
Al	$\rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	+1,66	$2H_2O$	$\rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	-1,23
Zn	$\rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	+0,762	$2Cl^-$	$\rightarrow 2Cl^- + 2e^-$	-1,36
Fe	$\rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	+0,44	Au	$\rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	-1,50
Sn	$\rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	+0,14	$2F^-$	$\rightarrow F_2 + 2e^-$	-2,85
Pb	$\rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	+0,13			

1 pav. Standartiniai oksidacijos potencialai



2 pav. Danielio elementas



3 pav. Cinko-vandenilio elementas

4 pav. Vandenilio-vario elementas

(redukuojasi į Cu). Kadangi cheminiuose procesuose, vykstant redukcijai, visada vyksta ir oksidacija, tai kalbama apie *redokso reakcijas*.

Medžiagos polinkį atiduoti elektronus apibūdina *oksidacijos potencialas*. Lentelėje (žr. p. 53, 1 pav.) pateikti kai kurių medžiagų oksidacijos potencialai.

Pakeitus reakcijos kryptį ir potencialo ženklą, gaunamas standartinis redukcijos potencialas. Elementų ir jų junginių oksidacijos potencialų visuma sudaro elektrocheminę įtampų eilę. Oksidacijos potencialai išdėstyti oksidacinių savybių silpnėjimo (atitinkamai — redukcinių savybių stiprėjimo) kryptimi. Medžiaga gali redukuoti visus po jos įtampų eilėje einančius elementus ir oksiduoti visus, einančius prieš ją elementus. Litis (Li) redukuoja visus elementus, fluoro jonas (F^-) — nė vieno. Todėl fluoras yra stipriausiai oksiduojantis elementas, ličio jonas (Li^+) — silpniausiai oksiduojanti medžiaga.

Oksidacijos laipsnis (elemento junginyje). Tai junginio atomų teigiamas arba neigiamas krūvis, laikant, kad junginyje egzistuoja tik joniniai ryšiai. Valentingumas atitinka prisijungtų ar atiduotų elektronų skaičių.

Norint elementui priskirti teigiamą ar neigiamą valentingumą, reikia atsižvelgti į jo elektrinį teigiamumą ar elektrinį neigiamumą, lyginant su tais atomais, su kuriais jie jungiasi.

— Laisvų atomų ir atomų elementų molekulėse oksidacijos laipsnis lygus nuliui.

— Fluoro (elektriškai neigiamiausio elemento) oksidacijos laipsnis junginiuose lygus –1, ličio (elektriškai teigiamiausio elemento) oksidacijos laipsnis lygus +1.

— Deguonies (antrojo pagal elektrinį neigiamumą elemento) oksidacijos laipsnis –2. Išimtis — peroksidai, kuriuose deguonies oksidacijos laipsnis lygus –1 (pvz., Na_2O_2) ir F_2O, kuriame fluoro oksidacijos laipsnis +2.

— Vandenilio oksidacijos laipsnis +1, išskyrus metalų hidridus, pvz., natrio hidridą (NaH), kuriame vandenilio oksidacijos laipsnis –1.

— Šarminių metalų oksidacijos laipsnis yra +1, žemės šarminių +2, aliuminio +3, halogenų –1.

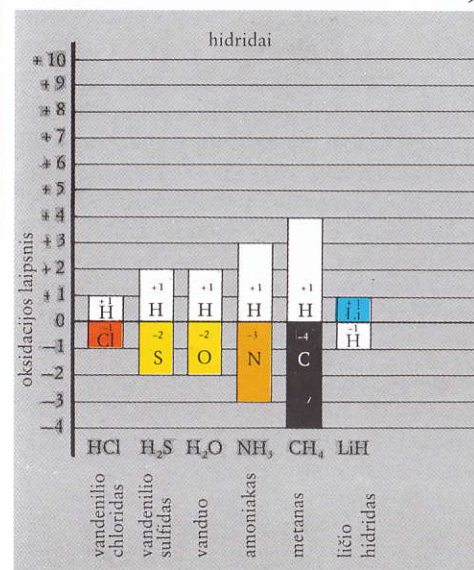
Yra elementų, galinčių junginiuose turėti du skirtingus oksidacijos laipsnius: pvz., varis sudaro dviejų rūšių junginius: vario (I) junginiai, kai jo oksidacijos laipsnis +1 ir vario (II) junginiai, kai oksidacijos laipsnis +2. Geležis sudaro geležies (II) junginius (oksidacijos laipsnis +2) ir geležies (III) junginius (oksidacijos laipsnis +3). Alavas sudaro alavo (II) junginius (oksidacijos laipsnis +2) ir alavo (IV) junginius (oksidacijos laipsnis +4).

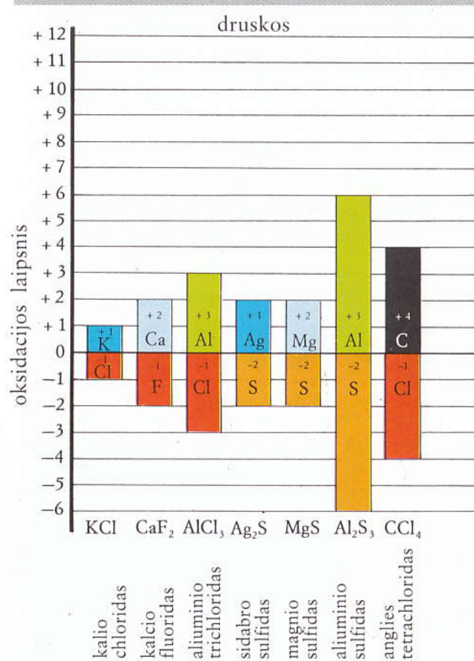
Visų neutralaus junginio atomų oksidacijos laipsnių suma turi būti lygi nuliui, pvz., sieros rūgšties (H_2SO_4). Deguonies oksidacijos laipsnis –2. Keturi deguonies atomai turi: 4 x (–2) = –8 neigiamus krūvius. Vandenilio oksidacijos laipsnis +1. Kadangi yra 2 vandenilio atomai, gaunami 2 x (+1) = +2 teigiami krūviai. Taigi sieros (S) valentingumas turi būti +6, kadangi 4 x (–2) + 2 x (+1) + 6 = 0.

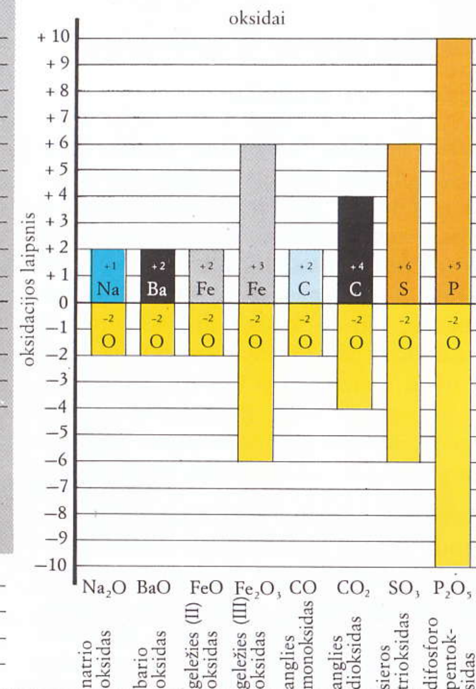
Visų daugiaatomio jono oksidacijos laipsnių suma turi atitikti jono krūvį; pvz., ortofosfato arba tiesiog fosfato jone PO_4^{3} deguonies oksidacijos laipsnis yra –2, keturi deguonies atomai turi: 4 x (–2) = –8 neigiamus krūvius. Kadangi matematinė krūvių suma –3, fosforo oksidacijos laipsnis turėtų būti +5, nes 4 x (–2) + 5 = = –3. (NO_3^-) jone azoto oksidacijos laipsnis +5, nes 3 x (–2) + 5 = –1.

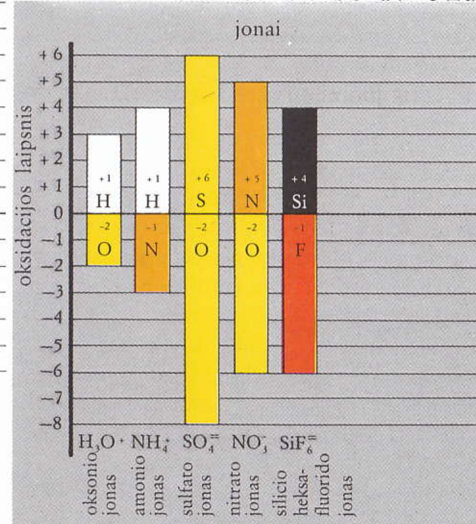
Ekvivalentinė oksidatoriaus ar reduktoriaus masė lygi jo molekulinei masei, padalytai iš prisijungtų ar atiduotų elektronų skaičiaus.

Oksidacijos laipsnis









Neutraliame junginyje oksidacijos laipsnių suma lygi nuliui, joniniuose junginiuose ji atitinka jono krūvį

Metalai

Periodinėje sistemoje $\frac{3}{4}$ elementų yra metalai ir $\frac{1}{4}$ — nemetalai.

Fizinės savybės. Pagrindinės metalų savybės yra didelis šilumos ir elektrinis laidumas, būdingas blizgesys, elastingumas ir atsparumas tempimui.
Kitos savybės pasireiškia įvairiai — vieni metalai stipriau pasireiškia vienokiomis savybėmis, kiti — kitokiomis. Kietumas ir atsparumas deformacijai yra tipiška savybė tokių metalų, kaip Cu, Al, Fe, Cr, Ni, Pd, W ir t. t. Kiti, pvz., Sn ir Pb, yra minkštesni, juos galima formuoti. Ag ir Cu yra ypač tąsūs. Au — labai plastiškas.

Cheminės savybės. Periodinėje sistemoje vienos grupės metališkosios savybės stiprėja iš viršaus į apačią, periodo — iš dešinės į kairę. Metalų oksidai yra baziniai. Kai kurie laisvi arba susijungę elementai kartais veikia kaip metalai, kartais — kaip nemetalai, t. y. jų, kaip metalų arba nemetalų, savybės aiškiai nepasireiškia.

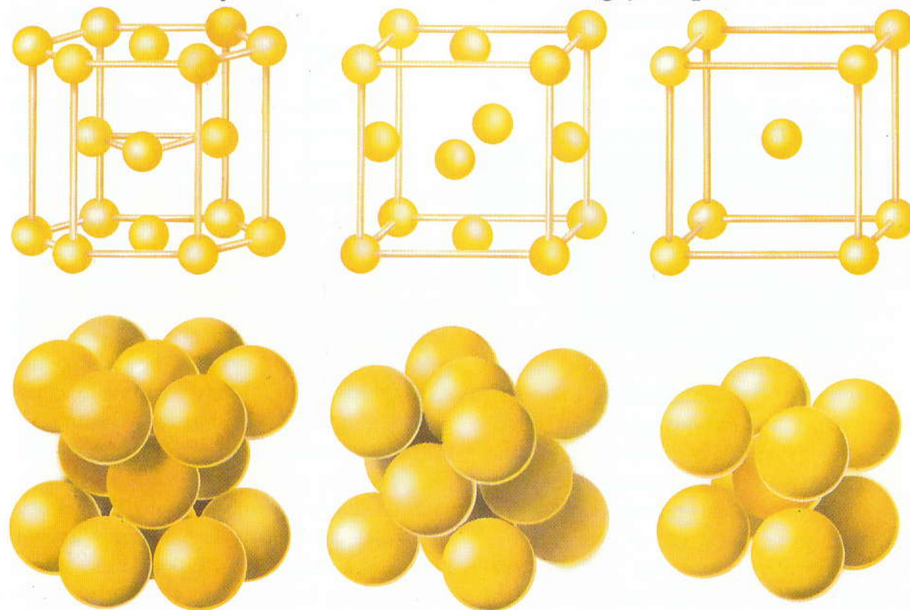
Metalų struktūra

Kai temperatūra normali, visi metalai yra kieti, išskyrus Hg, kuris yra skystas ir kietėja –38,9 °C temperatūroje. Metalinių kietųjų kūnų kiekvieną atomą supa keli kiti atomai, sudarantys taisyklingą erdvinę kristalinę gardelę arba rutulinį išsidėstymą (žr. 1, 2 pav.).
Tipiškos metalų struktūros yra šios: tankiausias, rutulinis, heksagonalinis išsidėstymas (Zn); plokštumoje centruota kubinė gardelė (Cu), viduje centruota kubinė gardelė (Li).
Mazginiuose metalo kristalo taškuose yra teigiami jonai, kadangi atomai atiduoda savo valentinius elektronus. Šie gali judėti gardelės viduje ir sudaryti elektronų debesį (arba elektronines dujas), kuriame yra teigiami jonai (žr. 2 pav.). Metalo struktūrą paaiškina ir jo savybės. Nuo elektronų judrumo priklauso šilumos ir elektrinis laidumas, metalų kristalų struktūra, taip pat mechaninės savybės — kietumas, atsparumas tempimui ir deformacijai, plastiškumas ir tai, kad metalų dalelės gali stumtis viena kitos atžvilgiu. Joniniai kristalai nesideformuoja. Jonus vieną ant kito tik sustumia išorinė jėga. Jeigu tai bus vienodų krūvių jonai, jie vienas kitą stums ir kristalas suirs. Kai kurių metalų (W, Ni, Cr, Fe, Pt) kietumą galima paaiškinti ypatingai tankiu rutuliniu išsidėstymu ir labai mažais atstumais tarp atomų.

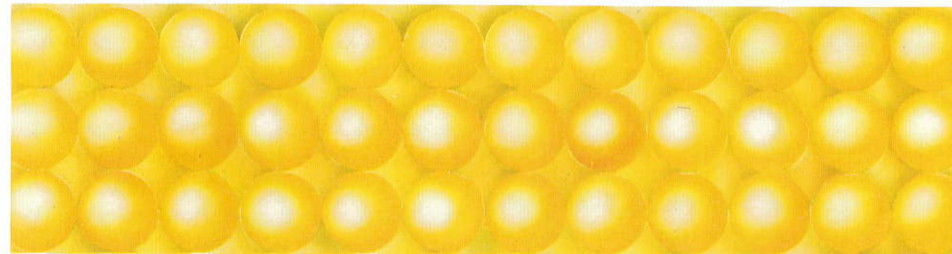
Metalurgija

Neaktyvūs metalai (elektrocheminės įtampos eilėje išsidėstę po vandenilio) Pt, Au, Ag, Cu gamtoje aptinkami gryni. Tačiau didžioji metalų dalis randama junginiuose. Dažniausiai pasitaikantys metalų junginiai yra silikatai, sulfidai ir oksidai. Kartais randami chloridai, karbonatai ir t. t. Mineralai, iš kurių galima išskirti metalus, vadinami rūdomis. Atskiri metalai gaunami specialiais metalurgijos būdais, taikant fizikinius ir cheminius procesus (žr. 3 pav.). Daugelio metalų, ypač sunkiųjų metalų, metalurgijoje skiriami keturi etapai:
— *Metalo rūdos koncentracija.* Metalo rūdoje dažnai esti kitų medžiagų (*gyslinės uolienos*), kurios atskiriamos taikant fizikinius procesus. Vienas būdų, ypač tinkantis sulfidams, yra *flotacijos metodas.* Smulkiai sumaltas mineralas sumaišomas su vandens-aliejaus suspensija. Gaunama pulpa ir susidaro putos. Rūda susikoncentruoja aliejaus sluoksnyje, bergždo dalelės — vandens sluoksnyje.
— *Cheminė koncentracija.* Tai įvairūs cheminiai procesai, atliekami metalo kiekiui

Metalų struktūros ir metalurgijos procesai



1 pav. Metalų struktūros (iš kairės į dešinę): heksagonalinė, plokštumoje centruota kubinė, viduje centruota kubinė



2 pav. Metalo kristalo schema. Magnio jonai gaubiami elektroninių dujų

DEGIMAS šiluma	KALCINAVIMAS šiluma	REDUKCIJA
$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS$
$ZnS + 2O_2 \rightarrow ZnSO_4$	$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$
$2CuS + 3O_2 \rightarrow 2CuO + 2SO_2$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$
$HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2$		

3 pav. Kai kurie metalurgijos procesai

padidinti minerale, pvz., degimas, rūdos kaitinimas oro srovėje. Gaunamas oksidas, sulfatas arba laisvas metalas. Be to, dar yra kalcinavimas, karbonato ar kitokio hidratinės druskos mineralo įkaitinimas, kai išsiskiria CO_2 arba vandens garai.

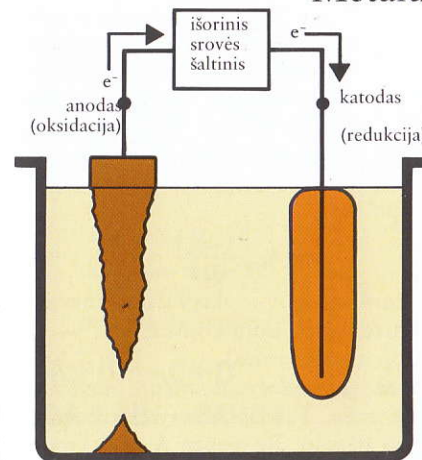
— *Redukavimas laisvu metalu.* Rūdoje esantys metalų junginiai, daugiausia oksidai, redukuojami metalais. Dažniausiai naudojamas reduktorius yra anglis, paprastai koksas. Gautas CO taip pat yra reduktorius. Geležis (Fe) naudojama gauti stibiui, o aliuminis (Al) — gaminti didelio grynumo chromui.

— *Rafinavimas* yra baigiamasis procesas, siekiant gauti atitinkamo grynumo metalą. Valomas gyvsidabris distiliuojamas, alavas ir cinkas — sublimuojamas. Elektrolitinio rafinavimo būdu gaunami labai gryni metalai, pvz., varis (žr. 1 pav.). Elektrolizeryje yra negryno metalo anodas, elektrolitas (metalo druskos tirpalas) ir gryno metalo katodas. Leidžiant atitinkamos įtampos elektros srovę, negryno metalo anodas ištirpsta, o grynas metalas nusėda ant katodo. Negryname metale esantys mažiau aktyvūs metalai nusėda, sudarydami *anodinį dumblą*, aktyvūs metalai lieka tirpale.

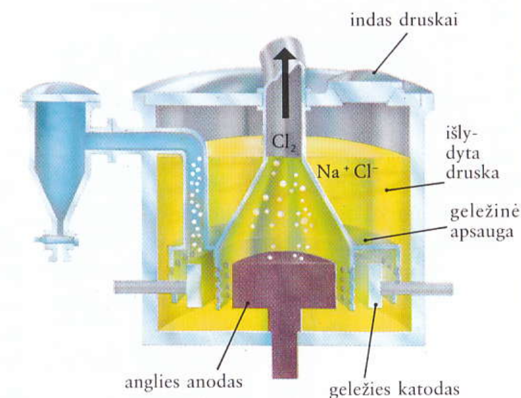
Elektrometalurgija. Labai aktyvūs šarminiai metalai, žemės šarminiai metalai ir aliuminis gaunami elektrolizės būdu iš išlydytų druskų. Elektrolizės negalima taikyti ištirpintų druskų atveju, nes tuomet ant katodo išsiskirs H_2. Natris gaunamas vykdant elektrolizę celėje, turinčioje anglies anodą ir geležies katodą (žr. 2 pav.). Elektrolitas yra išlydytas natrio chloridas. Tokiu pačiu metodu taip pat gaunamas ir chloras.

Juodųjų metalų metalurgija. Geležis yra seniai žinoma ir plačiai naudojama. Ji yra sidabrinės spalvos ir drėgname ore oksiduojasi. Geležis — feromagnetiška, t. y. stipriai traukiama magneto. Šis metalas gamtoje grynas neaptinkamas. Svarbiausi jo mineralai yra Fe_2O_3 — hematitas, arba raudonoji geležies rūda; $Fe_2O_3xnH_2O$ — limonitas, arba rudoji geležies rūda; Fe_3O_4 — magnetitas ir $FeCO_3$ — geležies karbonatas, arba sideritas. Sieros rūgšties gamybai naudojamas geležies sulfidas — piritas. Juodųjų metalų metalurgija — tai geležies metalurgija. Juodųjų metalų metalurgijos žaliava yra geležies oksidas. Pirmiausia, vandeniui pašalinti, sulfidams oksiduoti ir karbonatams suardyti geležies turinti rūda degama. Pagrindinis procesas, geležies oksido redukcija, vyksta aukštakrosnėje. *Aukštakrosnė* (žr. 3 pav.) sudaryta iš daugelio dalių, iš jų svarbiausios: šachta, aukštakrosnės stormena, lydykla, kurią sudaro jos pagrindu sujungti du kūgiai. Apatinėje šachtos dalyje išvedžioti vamzdžiai, kuriais tiekiamas karštas oras. Šachtinės krosnies viršuje yra anga rūdai, koksui bei fliusams, t. y. kalcio karbonatui, pakrauti. Pro šią angą išeina ir susidariusios dujos. Pagaliau apačioje yra *lydymo tiglis*, kuriame susirenka bei atskiriami geležis ir šlakas. Svarbiausi technologinio proceso etapai yra šie: kokso deginimas anglies monoksidui gauti, geležies oksido redukavimas CO ir šlako susidarymas iš fliusų bei rūdos priemaišų. Aukštakrosnėje susidariusiose dujose yra CO, todėl jos dažniausiai leidžiamos į kitas krosnis oro temperatūrai pakelti. Aukštakrosnėje pagamintoje geležyje (ketuje) yra 3—4% anglies ir kitokių priemaišų, ji yra labai kieta ir trapi medžiaga. *Kaliojoje geležyje* yra 0,1—0,2% anglies ir mažiau nei 0,5% priemaišų. Dėl atsparumo tempimui ir kalumo iš kaliosios geležies gaminami daiktai, naudojami didelių apkrovų sąlygomis, pvz., grandinės, varžtai, inkarai ir t. t. *Pliene* yra nuo 0,1 iki 1,5% anglies, taip pat priklausomai nuo paskirties jame gali būti nedaug V, Cr, Mn ir kitų medžiagų. Plienai yra kalūs, lankstūs, tvirti, atsparūs tempimui ir pramonėje labai plačiai naudojami.

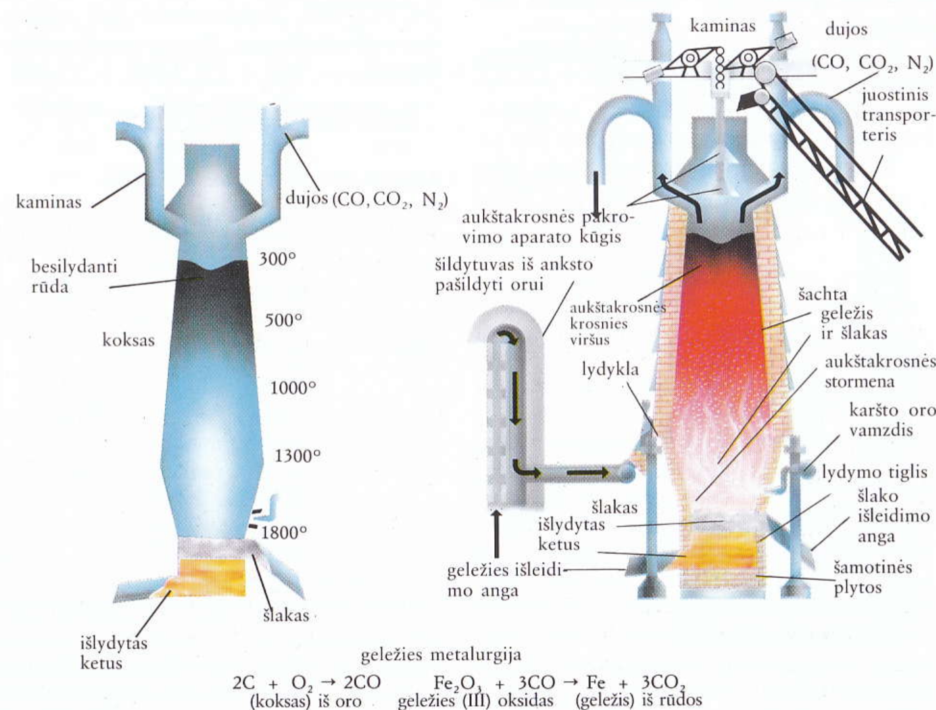
Metalurgijos procesai

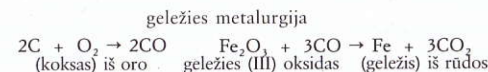


1 pav. Elektrolitinis vario rafinavimas



2 pav. Išlydyto natrio chlorido elektrolizė (elektrometalurgija)





3 pav. Aukštakrosnės schema (juodųjų metalų metalurgijos pramonė)

Cheminė kinetika

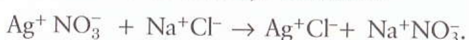
Cheminė reakcija yra vienos ar daugiau reaguojančių medžiagų (reagentų) virsmas kitomis medžiagomis (*reakcijos produktais*). Jos skiriasi savo cheminėmis bei fizikinėmis savybėmis. Kiekvieno virsmo metu apsikeičiama energija. Nutraukiami pradinių medžiagų atomų ryšiai ir tarp reakcijos produktų atomų sudaromi nauji ryšiai. Cheminė kinetika nagrinėja cheminių reakcijų vyksmą. Kai kurios reakcijos vyksta vienoje fazėje (homogeninės reakcijos), kitos — keliose fazėse, kai susidaro tarpiniai produktai (heterogeninės reakcijos).

Reakcijos greitis

Cheminių reakcijų trukmė gali būti labai įvairi. *Reakcijos greitį* apibūdina sureagavusios medžiagos kiekis per laiko vienetą. Reakcijos greičiui turi įtakos daugelis faktorių:

— *Reakcijoje dalyvaujančių medžiagų prigimtis.*

Reakcijos greičiui turi įtakos reagentai. Rūgšties neutralizavimas baze, taip pat jonų mainų reakcijos paprastai vyksta labai greitai. Sidabro nitrato tirpalą ($Ag^+NO_3^-$) sumaišius su natrio chlorido tirpalu (Na^+Cl^-), susidaro sidabro chloridas (Ag^+Cl^-), kuris tirpale iškrinta kietomis nuosėdomis. Ši reakcija užrašoma:



$$Ag^+NO_3^- + Na^+Cl^- \rightarrow Ag^+Cl^- + Na^+NO_3^-.$$

Molekulinių reakcijų greitis labai įvairus. Pvz., benzinas dega labai greitai. Vandenilis (H_2) ir fluoras (F_2) labai greitai (sprogstant) susijungia į fluoro vandenilį (HF) ($H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$), kai temperatūra normali. O štai jodas (I_2) susijungia su vandeniliu į jodo vandenilį (HI) ($H_2 \pm I_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2HI$) atvirkščiai: kai temperatūra normali, tai vyksta labai lėtai.

— *Temperatūra.* Iš patirties žinome, kad, kylant temperatūrai, didėja ir bet kokios reakcijos greitis. Vandenilio ir deguonies mišinys, sudarantis vandenį ($2H_2 + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2H_2O$), normalioje temperatūroje ilgą laiką išlieka nepakitęs. Aukštesnėje temperatūroje šios dujos reaguoja sprogdamos. Temperatūros pakėlimas 10 °C padvigubina arba net patrigubina reakcijų greitį. Arenijaus lygtis apibūdina reakcijos greičio konstantos (k) priklausomybę nuo temperatūros:

$$k = A_{\exp}\frac{(-E_a)}{RT}.$$

(A — konstanta, E— aktyvacijos energija, R — universalioji dujų konstanta, T — absoliučioji temperatūra).

— *Reakcijoje dalyvaujančių medžiagų koncentracija.* Tai išplaukia iš veikiančiųjų masių dėsnio. Reagentų A ir B virsmo reakcijos produktai C, D (pagal reakciją: $A + B \rightarrow C + D$) reakcijoje A, B, C, D yra bet kokios cheminės medžiagos. Šių medžiagų koncentracijos žymimos: [A], [B], [C], [D]. Priklausomai nuo reakcijai imamos medžiagos, koncentracijos išreiškiamos:

$$\frac{\text{molis}}{\text{litre}} \quad \frac{\text{gramatomas}}{\text{litre}} \quad \frac{\text{jonai}}{\text{litre}} \quad \frac{\text{gramojonai}}{\text{litre}}$$

Pagal veikiančiųjų masių dėsnį:

Reakcijos greitis yra tiesiog proporcingas reaguojančių medžiagų koncentracijų sandaugai.

Kiekviena koncentracija, pakeliama laipsnio rodikliu, atitinkančiu reakcijos lygties koeficientą. Šis dėsnis užrašomas taip:

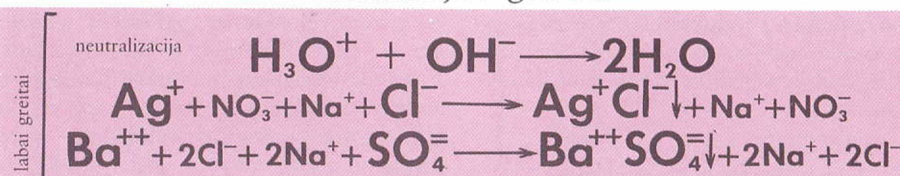
$$v = k[A] \times [B].$$

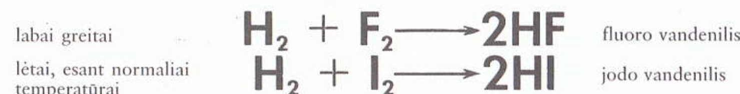
(k — A reakcijos su B greičio konstanta, esant tam tikrai temperatūrai).

$2A + 3B \rightarrow M + N$ reakcijoje greitis toks: $v_1 = k_1 [A^2][B^3]$, kai k_1 yra šios reakcijos greičio konstanta, esant tam tikrai temperatūrai.

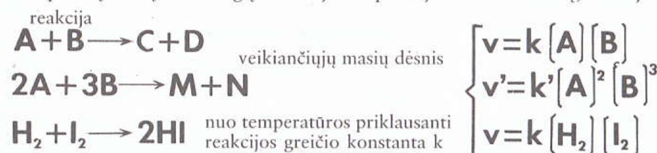
— *Katalizė.* Tai reakcijos pagreitinimas tam tikromis medžiagomis, vadinamomis *katalizatoriais*, kurios reakcijoje nesunaudojamos ir išlieka chemiškai nepakitusios. Dažnai užtenka mažiausio katalizatoriaus kiekio. Būdingas yra rūgščių ir bazių katalizinis veikimas, susidarant esteriui

Reakcijos greitis



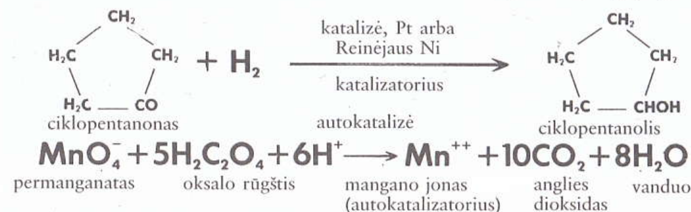


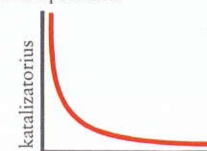
1 pav. Įvairių medžiagų reakcijos: apačioje — molekulių, viršuje — jonų





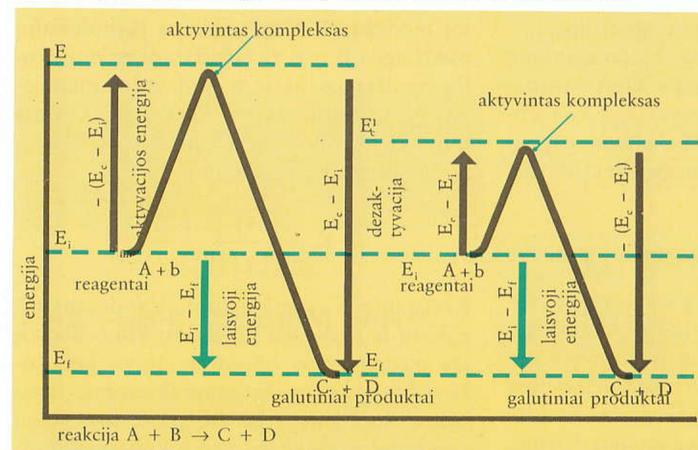
reakcijos greičio didėjimas, kylant temperatūrai

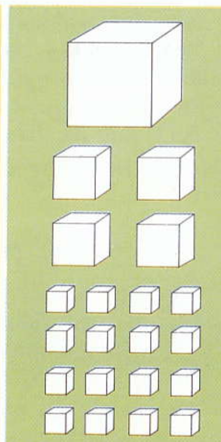




reagentų koncentracijos sumažėjimas per tam tikrą laiką

2 pav. Veikiančiųjų masių dėsnis; katalizė ir autokatalizė





3 pav. Egzoterminės reakcijos metu išsiskirianti energija nepriklauso nuo katalizatoriaus (produktų su mažesniu energijos kiekiu susidarymo tendencija).

4 pav. Daugiau susmulkinus, didėja ir kontakto paviršius bei reakcijos greitis.

ir vandeniui — organinės rūgšties ir alkoholio reakcijos produktams. Acto rūgšties ir etilo alkoholio reakcija, susidarant acto rūgšties etilo esteriui bei vandeniui, išreiškiama taip:


$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O.$$

Ji pagreitinama įlašinus vieną sieros rūgšties lašą. Ketonas hidrinamas į alkoholį, katalizuojant *Reinėjaus nikeliu* (smulkiai dispersišku nikeliu) arba *Adamso platina* (PtO_2). Šiuo atveju gaunama labai smulki ir labai aktyvi platina. Priešingai nei įprasti arba teigiami katalizatoriai, neigiami katalizatoriai sumažina reakcijos greitį. Šiuo atveju jie taip pat išlieka nepakitę.

Autokatalizė. Kaip jau galima spėti iš pavadinimo, čia reakciją pagreitinantis katalizatorius yra reakcijos produktas. Pvz., oksalo rūgšties oksidavimo permanganatu reakcija, kai dalyvauja sieros rūgštis ir susidaro mangano jonai, anglies dioksidas bei vanduo, pagreitinama jos metu atsiradusiais Mn^{2+} jonais.

Fermentai. Tai labai kompleksiškos medžiagos, katalizuojančios biologinius procesus. Jų katalizinis veikimas ypač specifinis.

— *Susmulkinimo laipsnis.* Heterogeninių reakcijų greitis proporcingas kontakto paviršiui bei reaguojančių medžiagų koncentracijai. Į kuo daugiau dalių kietas reagentas bus susmulkintas, tuo greičiau jis reaguos.

Cheminė pusiausvyra

Negrįžtamosios reakcijos nutrūksta, kai sunaudojama bent viena pradinė medžiaga. Pvz., sieros deginimas oro deguonyje: $S + O_2 \rightarrow SO_2$. *Grįžtamosiose reakcijose* susidarę produktai gali vėl vienas su kitu reaguoti, sudarydami pradines medžiagas. Šiuo atveju cheminis virsmas iki galo neįvyksta. Sumaišytas su jodu vandenilis reaguodamas sudaro jodo vandenilį. Jeigu susidarė tam tikras HI kiekis, — kadangi HI linkęs vėl suskilti į pradines medžiagas, — tarp vandenilio ir jodo molekulių atsiranda pusiausvyra. Vandenilio ir jodo molekulės reaguoja ir sudaro jodo vandenilį, o jodo vandenilio molekulės — vandenilį ir jodą. Grynas jodo vandenilis į vandenilį ir jodą skaidosi tol, kol susidaro pusiausvyra, t. y. reakcijų greitis abiem kryptimis suvienodėja. Nusistojus pusiausvyrai, reakcija atrodo taip: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$. Vandenilio ir jodo jungimosi greitis: $v = k \times [H_2]\,[I_2]$. Jodo vandenilio skilimo greitis: $v' = k'[HI]^2$. Pusiausvyros būsenoje abu šie greičiai turi būti lygūs: $v = v'$ arba

$$k[H_2][I_2] = k'[HI]^2.$$

Iš čia:

$$k/k' = [HI]^2/[H_2][I_2].$$

Vietoj k/k' įrašę K_c, gauname:

$$K_c = [HI]^2/[H_2][I_2].$$

K_c yra bet kokiai reakcijai būdinga pusiausvyros konstanta (tam tikroje temperatūroje).

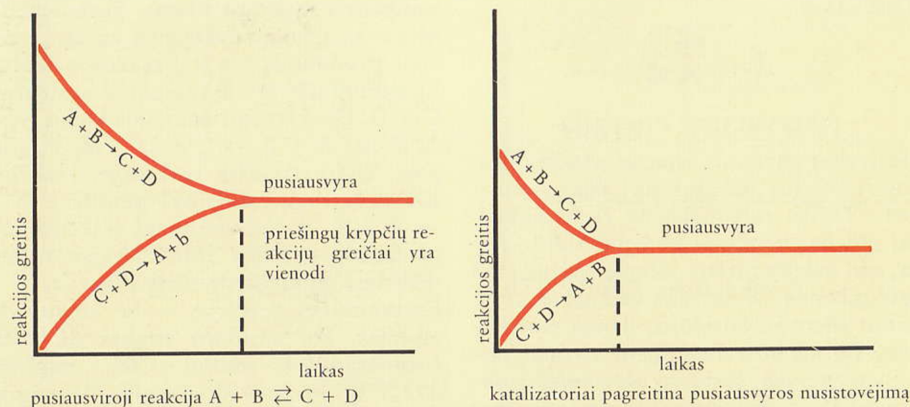
Bendruoju atveju žinoma: jeigu a molekulių medžiagos A reaguoja su b molekulių medžiagos B ir t. t., susidarant m molekulių medžiagos M ir n molekulių medžiagos N, tai pusiausviroji reakcija užrašoma taip: $aA + bB + \ldots \rightleftarrows mM + nN + \ldots$ Iš čia gauname konstantą:

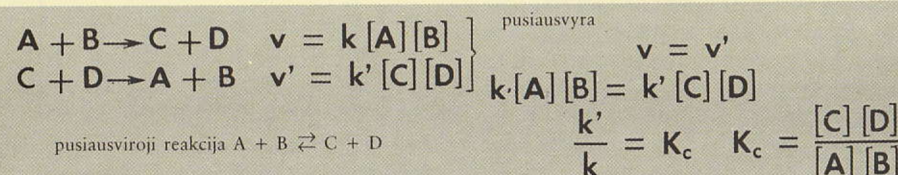
$$K_c = \frac{[M]^m[N]^n\ldots}{[A]^a[B]^b\ldots}$$

Konstanta K_c, apskaičiuota naudojant reagentų ir reakcijos produktų koncentracijas pusiausvyros būsenoje, tinka bet kokios būsenos medžiagoms (kietoms, skystoms, dujinėms arba ištirpintoms). Jeigu reagentai ir reakcijos produktai yra dujos, vartojama konstanta K_p, kuri susijusi su kiekvienų dujų parcialiniu slėgiu. Tuo atveju, kai A, B...M, N... yra dujos, o jų

CHEMINĖ KINETIKA

Cheminė pusiausvyra





1 pav. Reakcijos greičio bei pusiausvyros konstantos

pusiausviroji reakcija	pusiausvyros konstanta	
$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$	priklausomai nuo temperatūros: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$	
CH_3COOH (acto rūgštis) $+ CH_3CH_2OH$ (etanolis) $\rightleftarrows CH_3CH_2COOCH_3$ (acto rūgšties etilo esteris) $+ H_2O$ (vanduo)	$K_c = \frac{[CH_3CH_2COOCH_3][H_2O]}{[CH_3COOH][CH_3CH_2OH]}$	
bendruoju atveju: $aA + bB + \ldots \rightleftarrows mM + nN + \ldots$	susijusi su koncentracijomis (kieta, skysta, dujinė): $K_c = \frac{[M]^m[N]^n\ldots}{[A]^a[B]^b\ldots}$	susijusi su parcialiniais slėgiais (dujų): $K_p = \frac{P_M^m\,P_N^n\ldots}{P_A^a\,P_B^b\ldots}$
$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftarrows 2NH_{3(g)}$	konstanta, susijusi su koncentracijomis: $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$	susijusi su parcialiniais slėgiais: $K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}\,P_{H_2}^3}$

2 pav. Pusiausvirosios reakcijos ir atitinkamos konstantos

parcialiniai slėgiai p_A p_B...p_M p_N ..., K_p išreiškiama:

$$K_p = \frac{p_M^m \, p_N^n}{p_A^a \, p_B^b}$$

Aktyvacijos energija

Kad įvyktų cheminis virsmas, dalelės (kokios rūšies jos bebūtų) turi būtinai susidurti. Tačiau toli gražu ne visi susidūrimai sukelia cheminius virsmus. Dėl to reikia, kad dalelės turėtų didesnę energiją nei susidurdamos. Ši energija vadinama *aktyvacijos energija*. Susidūrus dviem molekulėms, turinčioms cheminiam virsmui reikalingą energiją, susidaro *aktyvintas kompleksas*. Jame molekulės yra pereinamojoje būsenoje tarp pradinės ir galutinės būsenos. Spontaniškas procesas vyksta mažesnį energijos kiekį turinčios sistemos susidarymo kryptimi.

Pradinėje sistemoje turime reagentų molekules A ir B (žr. p. 61, 3 pav.), kurių energija yra E_i, galutinėje sistemoje reakcijos produktų — C ir D molekulių energija yra E_f (mažesnė už E_i). Jeigu E_c yra aktyvinto komplekso energija, reakcija atrodys taip: A + B → C + D. Kad A + B galėtų reaguoti, aktyvintam kompleksui susidaryti reikalinga aktyvacijos energija $E_c - E_i$. Tokiu būdu galės susidaryti sistema C + D, taip pat išsiskirs energija, atitinkanti aktyvinto komplekso bei galutinės būsenos energijų skirtumą. Bendra išsiskyrusi energija yra $E_i - E_f$. Veikiant katalizatoriui, aktyvinto komplekso energija $E_{\acute{c}}$ yra mažesnė už E_c.

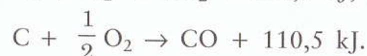
Termochemija

Energijos mainai vyksta visuose fizikiniuose bei cheminiuose procesuose. Taip yra tiek elektrocheminėse celėse, kuriose elektros energija sukelia reakcijas, tiek baterijose, kuriose cheminės reakcijos energija paverčiama elektros srove. Termochemija nagrinėja šiluminę energiją, susijusią su cheminėmis reakcijomis (žr. 1 pav.). *Egzoterminėse* reakcijose energija išsiskiria, *endoterminėse* reakcijose energija sugeriama. Sugertos išsiskyrusios energijos kiekis vadinamas reakcijos šiluma. Termocheminėje reakcijoje atsižvelgiama ne tik į reakcijos produktus, bet ir į reakcijos šilumą. Egzoterminėje A ir B reakcijoje, susidarant C ir D, išsiskyrusios energijos kiekis lygus Δ. Iš čia: A + B → C + D + Δ. Priešingoje, endoterminėje reakcijoje, reakcijos šiluma lygi –Δ, reakcijos lygtis: C + D → → A + B –Δ. Endoterminės reakcijos metu sugerta energija atitinka egzoterminės reakcijos metu išsiskyrusią energiją.

Egzoterminės reakcijos — tai anglies deginimas, kol susidaro anglies dioksidas (susidarant 1 moliui CO_2, išsiskiria 393,5 kJ), ir nevisiškas anglies deginimas, kol susidaro anglies monoksidas (susidarant 1 mol CO, išsiskiria 110,5 kJ):

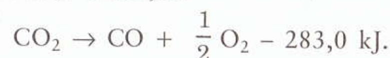


$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393{,}5 \text{ kJ};$$



$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 110{,}5 \text{ kJ}.$$

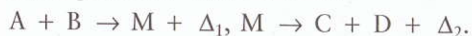
Termocheminėse reakcijose vartojami trupmeniniai koeficientai. Anksčiau pateiktoje lygtyje matėme, kad 1 molis anglies reaguoja su puse molio deguonies ir sudaro 1 molį anglies monoksido. CO_2 virsmas į anglies monoksidą ir deguonį yra endoterminio pobūdžio, jo metu sugeriamos 67,7 kalorijos:



$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2 - 283{,}0 \text{ kJ}.$$

Heso dėsnis. *Cheminės reakcijos metu išsiskyrusi arba sugerta energija yra vienodo dydžio, nepriklausomai nuo to, ar procesas vyksta tiesiogiai, ar per tarpines stadijas. Energija priklauso tik nuo pradinės bei galutinės būsenos.*

Egzoterminėje A ir B reakcijoje, susidarant C ir D (Δ = reakcijos šiluma), pradiniai produktai gali iš karto virsti galutiniais produktais (A + B → C + D + Δ) arba A ir B gali sudaryti tarpinį produktą M, kuris galiausiai virsta C ir D:

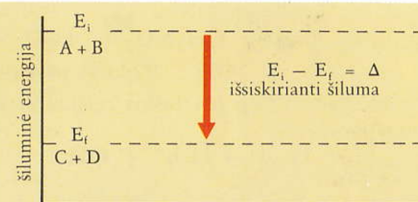


$$A + B \rightarrow M + \Delta_1, \; M \rightarrow C + D + \Delta_2.$$

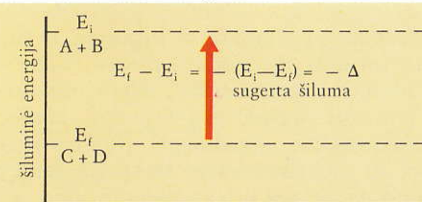
Dalinių reakcijų šilumų suma atitinka bendrą reakcijos šilumą:

$$\Delta_1 + \Delta_2 = \Delta.$$

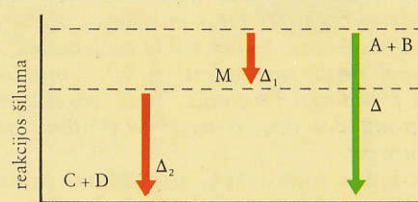
Termochemija ir fotochemija







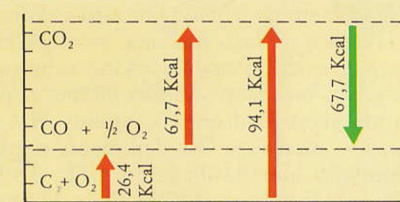


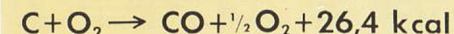






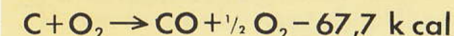




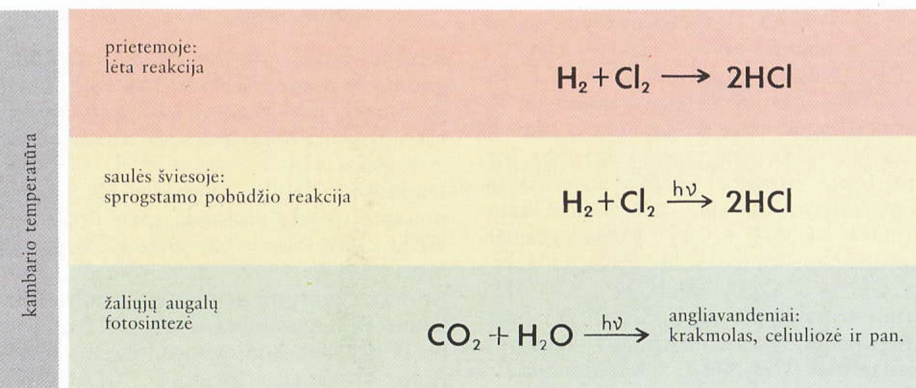








1 pav. Termocheminės lygtys

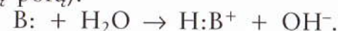


2 pav. Fotocheminės reakcijos

Rūgštys ir bazės

Kasdieniame gyvenime su rūgštimis ir bazėmis susiduriame diena iš dienos. Visi žino, jog actas (acto rūgštis) ir citrinos sultys (citrinos rūgštis) yra rūgštaus skonio, druskos rūgštis — ėsdinanti. Rūgštys reaguoja su metalais, kurie elektrocheminės įtampos eilėje yra prieš vandenilį, pvz., su cinku, susidarant molekuliniam vandeniliui H_2. Rūgštys nudažo lakmuso tirpalą raudonai, su bazėmis sudaro druskas.

Ne mažiau žinomas yra ėsdinantis bei korozinis šarmų ir stiprių bazių poveikis. Bazės yra klampios ir pasižymi aitriu skoniu. Jos lakmusą nudažo mėlynai, su rūgštimis sudaro druskas. Pagal klasikinę sampratą rūgštis yra medžiaga, vandeniniame tirpale atiduodanti hidronio katijonus H_3O^+, o bazė — medžiaga, vandeniniame tirpale atiduodanti hidroksido jonus OH^-. Todėl rūgščiai HA ir bazei MOH (A ir M žymi atomą ir atomų grupę) būdinga: $HA + H_2O \rightarrow H_3O + A$ (rūgščiai), $MOH \rightarrow M^+ + OH^-$ (bazei). Rūgštys ir bazės tarpusavyje reaguoja, sudarydamos vandenį ir druską: $HA + MOH \rightarrow MA + H_2O$. Tokios medžiagos, kaip dujinė vandenilio chlorido rūgštis HCl, būdamos grynos, nėra rūgštys, nes H ir Cl susijungę kovalentiniu ryšiu. Vandenyje jos jonizuojasi ir sudaro chlorido jonus Cl^- ir protonus H^+. $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$. Protonai arba vandenilio jonai tuoj pat susijungia su vandens molekule ir sudaro hidronio jonus: $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$. Apibendrindami šią reakciją, gauname: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^- + Cl^-$. Druskos rūgštis $H_3O^+ + Cl^-$ yra vandenilio chlorido tirpalas vandenyje. Kitos medžiagos, pvz., kietas natrio hidroksidas Na^+OH^-, yra joninio kristalo formos. Jonai, ištirpinti vandenyje, atsiskiria ir pasiskirsto tolygiai, atitinkamai taip: $Na^+OH^- \rightarrow Na^+ + OH^-$. Šarmai yra šarminių metalų hidroksidai, pvz., Li^+OH^-, Na^+OH^-, K^+OH^-, Rb^+OH^-, Cs^+OH^-. Šarmų tirpalai plačiąja prasme yra baziniai tirpalai. Tokios medžiagos, kaip pvz. metilaminas (CH_3NH_2), vandeniniame tirpale prisijungia vieną protoną, susidarant hidroksilo grupei: $CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3NH_3^+ + OH^-$. Tokio proceso schema atrodo taip (dvitaškis reiškia elektronų porą):



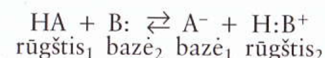
$$B: + H_2O \rightarrow H{:}B^+ + OH^-.$$

Brenstedo-Lauri teorija

J. N. Brenstedas ir J. M. Lauri 1923 m. savarankiškai praplėtė rūgščių ir bazių sąvokas.

Rūgštis yra bet kokia molekulinė ar joninė medžiaga, galinti kitai medžiagai atiduoti protonus, bazė — bet kokia molekulinė ar joninė medžiaga, galinti iš kitos medžiagos prisijungti protonus. Todėl rūgštis yra protonų donoras, o bazė — protonų akceptorius.

Bet kokia rūgštis HA, atiduodanti protoną, taps konjuguotąja baze A, kuri, sugebėdama prisijungti protoną, vėl gali virsti rūgštimi HA. Lygiai taip pat bazė B:, prisijungianti protoną ir turinti bendrą elektronų porą, virsta konjuguotąja rūgštimi HB^+. Ši vėl gali atiduoti protoną ir virsti baze B:. Dvi cheminės medžiagos, tarp kurių įvyksta protonų mainai, sudaro konjuguotąją, rūgšties-bazės porą. Kai rūgštis HA atiduoda savo protoną bazei B:, abi jos virsta konjuguotąja baze A^- ir konjuguotąja rūgštimi $H{:}B^+$.



$$\underset{\text{rūgštis}_1}{HA} + \underset{\text{bazė}_2}{B:} \rightleftarrows \underset{\text{bazė}_1}{A^-} + \underset{\text{rūgštis}_2}{H{:}B^+}$$

Rūgštis$_1$-bazė$_1$, rūgštis$_2$-bazė$_2$ yra konjuguotosios poros. Reakcija gali vykti abiem kryptimis, nes rūgštis $H{:}B^+$ gali atiduoti savo protoną bazei A^-, susidarant bazei B: ir rūgščiai HA.

Dujinis vandenilio chloridas HCl vandeniniame tirpale atiduoda savo protoną ir virsta chloro jonu Cl^- arba konjuguotąja baze.

Atiduotą protoną prisijungia vandens molekulė su deguonies laisvąja elektronų pora, ir susidaro konjuguotoji rūgštis H_3O^+. Acto rūgšties formulė CH_3COOH. Kai atiduodamas rūgštinis vandenilis,

Rūgštys, amoniakas ir vanduo



$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$



$$H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$$

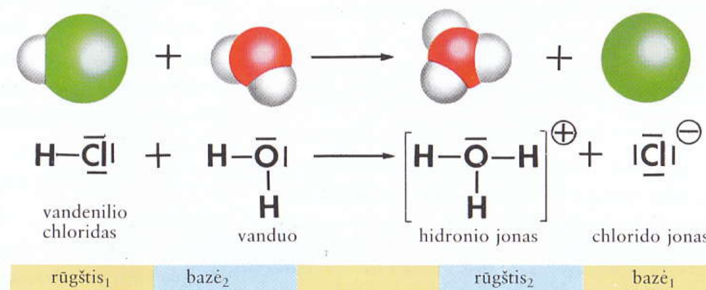
rūgštis, atiduodanti protonus



$$\underset{\text{rūgštis}_1}{HA} + \underset{\text{bazė}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{rūgštis}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{bazė}_1}{A^-}$$

rūgštis, tirpale atiduodanti vandenilio jonus

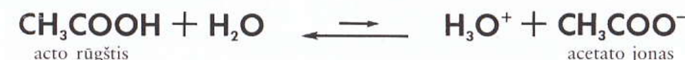
1 pav. Rūgščių apibrėžimas



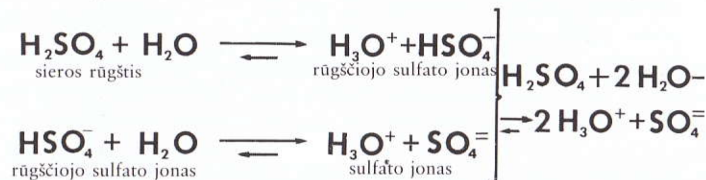
rūgštis$_1$	bazė$_2$		rūgštis$_2$	bazė$_1$



$$\underset{\text{azoto rūgštis}}{HNO_3} + \underset{\text{vanduo}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{hidronio jonas}}{H_3O^+} + \underset{\text{nitrato jonas}}{NO_3^-}$$



$$\underset{\text{acto rūgštis}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \underset{\text{acetato jonas}}{CH_3COO^-}$$



$$\underset{\text{sieros rūgštis}}{H_2SO_4} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \underset{\text{rūgščiojo sulfato jonas}}{HSO_4^-}$$

$$\underset{\text{rūgščiojo sulfato jonas}}{HSO_4^-} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \underset{\text{sulfato jonas}}{SO_4^{=}}$$

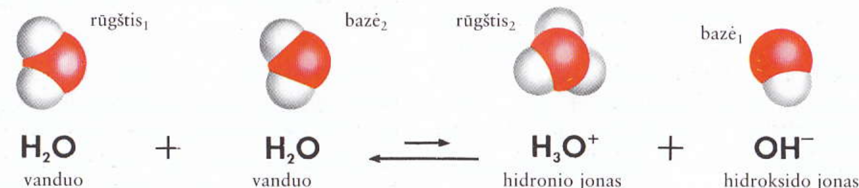
$$H_2SO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_3O^+ + SO_4^{=}$$

$$\underset{\text{amoniakas}}{NH_3} + \underset{\text{amoniakas}}{NH_3} \rightleftarrows \underset{\text{amonio jonas}}{NH_4^+} + \underset{\text{amido jonas}}{NH_2^-}$$

3 pav. Kai kurios rūgštys: skystas amoniakas veikia ir kaip rūgštis, ir kaip bazė



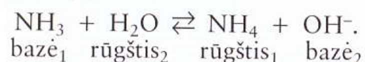
2 pav. Kai kurios rūgščios medžiagos ir jų sudėtis (stiprumas didėja iš apačios į viršų)



4 pav. Vanduo veikia ir kaip rūgštis, ir kaip bazė

susiformuoja konjuguotoji bazė CH_3COO^-, acetato jonas. Protoną prisijungs bazė vanduo (H_2O) ir susidarys konjuguotoji rūgštis H_3O^+. Ši rūgštis savo ruožtu gali atiduoti protoną bazei CH_3COO^-, vėl susidarant H_2O ir CH_3COOH. Lyginant su baze CH_3COO^-, bazės Cl^- polinkis iš rūgšties H_3O^+ prisijungti protoną yra silpniau išreikštas. Todėl rūgšties HCl polinkis atiduoti protoną yra daug stipresnis už rūgšties CH_3COOH.

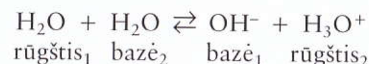
Amoniakas:NH_3, kai temperatūra normali, yra dujinis. Vandeninis jo tirpalas reaguoja kaip bazė, kadangi laisvąja N elektronų pora linkęs prisijungti protoną, susidarant konjuguotajai NH_4^+. Šiuo atveju vanduo veikia kaip rūgštis, kadangi atiduoda vieną H^+ bazei $:NH_3$ ir virsta konjuguotąja baze OH^-. Pusiausviroji reakcija atrodo taip:



$$\underset{\text{bazė}_1}{NH_3} + \underset{\text{rūgštis}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{rūgštis}_1}{NH_4} + \underset{\text{bazė}_2}{OH^-}.$$

Polinkis atiduoti protonus apibūdina rūgšties stiprumą, o polinkis prisijungti protonus rodo bazės stiprumą. HCl yra stipriausia iš pateiktų rūgščių, vadinasi, lengviausiai atiduoda protoną. Cl^- yra silpniausia bazė, taigi protoną prisijungia sunkiausiai. Stipriausia bazė yra hidroksilo grupė OH^-. Kuo stipresnė rūgštis, tuo silpnesnė jos konjuguotoji bazė, ir atvirkščiai.

Vanduo, plačiausiai naudojamas rūgščių ir bazių tirpiklis, gali veikti ir kaip rūgštis, ir kaip bazė. Pvz., vandens molekulė H_2O veikia kaip rūgštis ir virsta konjuguotąja baze OH^-, atiduodama protoną bet kuriai kitai bazei. Kai vandens molekulė veikia kaip bazė, ji, prisijungdama protonus iš bet kurios rūgšties, virsta konjuguotąja rūgštimi H_3O^+. Taigi vandens molekulė gali kaip rūgštis atiduoti protoną kitai molekulei — bazei, susidarant bazei — hidroksilo grupei ir rūgščiai — hidronio jonui. Protonas savo ruožtu gali vėl pereiti iš H_3O^+ į OH^-, pusiausvirosios reakcijos (smarkiai pasislinkusios į kairę) metu susidarant dviem vandens molekulėms:



$$\underset{\text{rūgštis}_1}{H_2O} + \underset{\text{bazė}_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{bazė}_1}{OH^-} + \underset{\text{rūgštis}_2}{H_3O^+}$$

Luiso teorija

1923 m. G. N. Luisas apibrėžė rūgštis ir bazes, išsiversdamas be protono sąvokos: *Rūgštis yra bet kokia molekulinė ar joninė medžiaga, galinti iš kitos medžiagos priimti elektronų porą. Bazė yra bet kokia molekulinė ar joninė medžiaga, galinti atiduoti elektronų porą kitai medžiagai.*

Luiso bazių, atiduodančių elektronų porą, pavyzdžiai:



$|:\ddot{C}:|^-$, $H_2\ddot{O}:$, $:NH_3$,

o protonas H^+ — Luiso rūgštis, galinti priimti elektronų porą. Rūgšties-bazės reakcijos, kai neperneš amas protonas, pavyzdys gali būti Luiso rūgšties boro trifluorido F_3B reakcija, kurioje minėta rūgštis priima Luiso bazės $:NH_3$ amoniako elektronų porą. Susidaro koordinuotas kompleksas: $F_3B:NH_3$.

Vandens joninė sandauga

Vanduo gali suskilti į hidronio jonus ir hidroksido jonus, kurių koncentracija gryname vandenyje yra labai maža. Minėtų jonų koncentracija žymima $[H_3O^+]$ ir $[OH^-]$. Vandens joninė sandauga yra hidronio jono ir hidroksido jono koncentracijų sandauga. Ši sandauga visuomet pastovi, o jos vertė lygi 10^{-14}.

Pasitelkus konstantą *K*, šis dydis išreiškiamas taip:

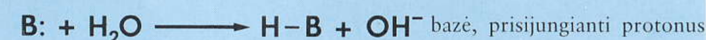
$$K = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

arba

$$K = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

Gryname tirpale ir neutralių druskų tirpaluose hidronio jono koncentracija $[H_3O^+]$ yra 10^{-7} gramjonai litre. Kadangi abiejų jonų koncentracija turi būti vienoda, tai ir hidroksido jonų koncentracija $[OH^-]$ yra

Bazės; Luiso rūgštys ir bazės

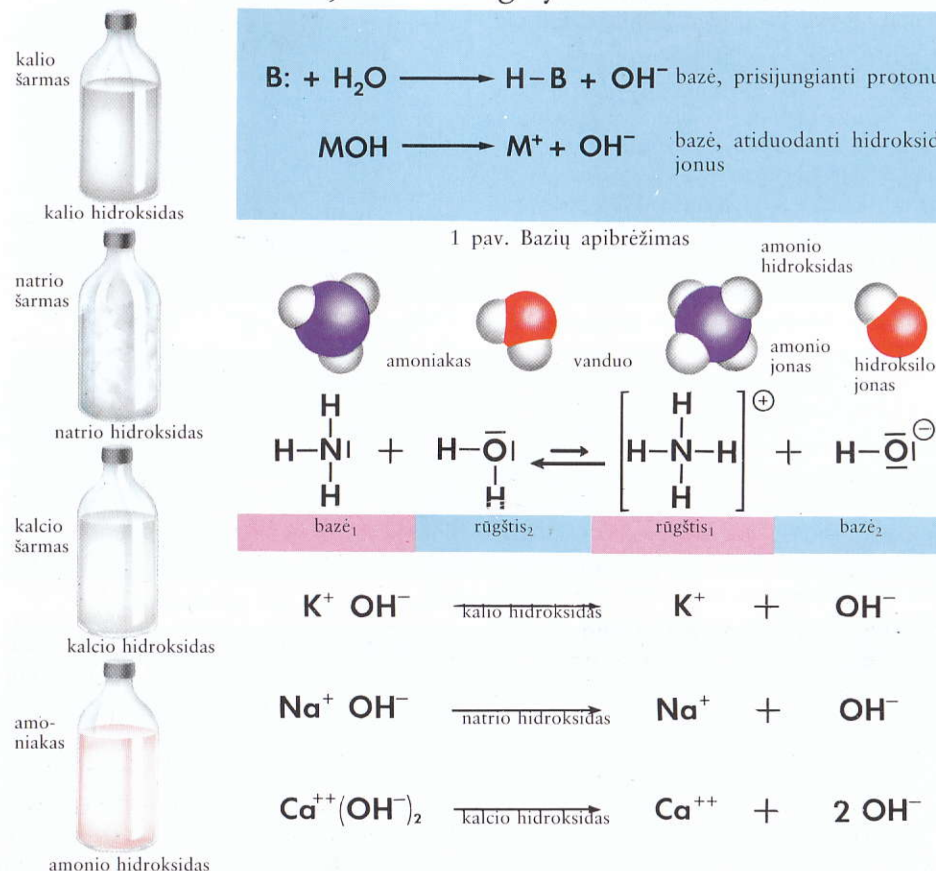


$B: + H_2O \longrightarrow H{-}B + OH^-$ bazė, prisijungianti protonus



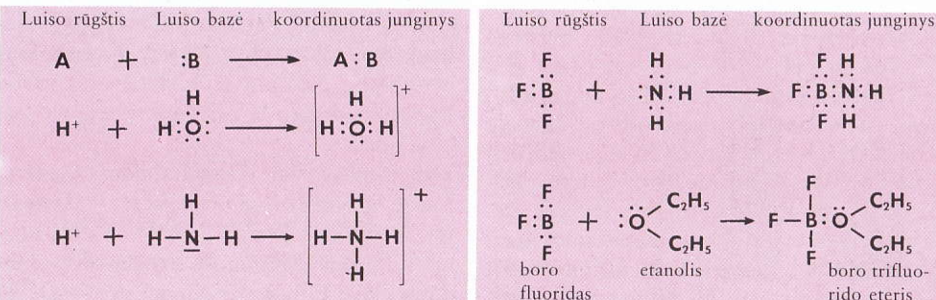
$MOH \longrightarrow M^+ + OH^-$ bazė, atiduodanti hidroksido jonus

1 pav. Bazių apibrėžimas



2 pav. Keli bazių pavyzdžiai (stiprumas didėja iš apačios į viršų)

3 pav. Kai kurios bazės



4 pav. Luiso rūgštys ir bazės

10^{-7} gramjonai litre. Kadangi vandens joninė sandauga pastovi, įpylus į vandenį rūgšties, hidronio jonų koncentracija didėja, o OH^- jonų koncentracija turi mažėti. Atitinkamai pridėjus bazės, didėja hidroksido ir mažėja hidronio jonų koncentracija. Parametras pH nusako H^+ jonų koncentraciją. Jis yra hidronio jonų koncentracijos (mol/l) neigiamas dešimtainis logaritmas.
Iš čia: $pH = -\log [H^+]$. Neigiamas šios formulės ženklas sąlygoja teigiamas pH vertes.

Hidrolizė

Rūgštinė hidrolizė yra vandens ir stiprios rūgšties bei silpnos bazės druskos reakcija, kurios metu išsiskiria vandenilio jonai. *Šarminė* arba *bazinė hidrolizė* yra vandens ir silpnos rūgšties bei stiprios bazės druskos reakcija, kurios metu išsiskiria hidroksilo grupės. Abiem atvejais vyksta druskos hidrolizė. Pvz., rūgštinė hidrolizė yra aliuminio chlorido $AlCl_3$ — stiprios druskos rūgšties ir silpno aliuminio hidroksido $Al(OH)_3$ druskos hidrolizė.
Šarminės arba bazinės hidrolizės pavyzdys gali būti natrio acetato CH_3COONa, silpnos acto rūgšties ir stipraus natrio hidroksido druskos hidrolizė. Hidrolizė yra molekulinės arba joninės medžiagos virsmo į dvi ar kelias medžiagas reakcija, dalyvaujant vandeniui.
Buferiniai tirpalai — tai silpnos rūgšties arba bazės ir tos pačios rūgšties arba bazės druskos tirpalai. Šiems tirpalams būdinga tai, kad jų pH vertė, net ir pridėjus šiek tiek rūgšties arba bazės, išlieka nepakitusi. Pvz., acetatiniame buferiniame tirpale ($CH_3COOH + CH_3COONa$) į nedidelį pridėtos bazės kiekį reaguoja iš acto rūgšties kilę protonai, o bazinės hidrolizės metu iš natrio acetato kilę hidroksido jonai reaguoja į nedidelį pridėtą rūgšties kiekį, t. y. ją neutralizuoja. Bendras poveikis nulemia buferinį efektą.

Neutralizacijos reakcijos

Rūgšties ir bazės reakcija vadinama *neutralizacija*. Reakcijos produktai yra vanduo ir druska.
Stiprios rūgšties ir stiprios bazės (visiškai jonizuotos) reakcijos metu reaguoja hidronio ir hidroksilo jonai, t. y. H^+ ir OH^-, tuo tarpu nei rūgšties anijonai, nei bazės katijonai reakcijoje nedalyvauja. Neutralizacijos reakcija užrašoma taip: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ arba $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.
Stiprios rūgšties ir stiprios bazės druskų tirpalai yra neutralūs, H_3O^+ ir OH^- jonų koncentracijos juose vienodos. Silpnos rūgšties ir silpnos bazės (mažai jonizuotos) neutralizacija tokia:


$$HA + MOH \rightarrow H_2O + M^+ + A^-.$$

Silpnos rūgšties ir silpnos bazės druskų tirpalai yra taip pat neutralūs.

Indikatoriai

Tai medžiagos, kurios rūgštyje arba bazėje gali keisti savo spalvą. Kadangi tai labai silpnos rūgštys arba bazės, jos prisijungia protoną iš stipresnės rūgšties arba pačios atiduoda protoną bazei. Spalva pasikeičia dėl indikatoriaus cheminės struktūros pokyčio, prisijungiant ar atiduodant protoną. Kiekvienas atskiras indikatorius keičia spalvą, kai susidaro tam tikra, šiam indikatoriui būdinga, vandenilio jonų koncentracija. Dažniausiai kaip indikatorius naudojamas lakmusas. Rūgštyje lakmusas prisijungia protoną ir nusidažo raudonai. Bazėje jis atiduoda protoną ir įgauna mėlyną spalvą.
Kiti indikatoriai: fenolftaleinas (neutraliuose ir rūgščiuose tirpaluose — bespalvis, baziniuose tirpaluose — raudonas), metiloranžas (rūgščiuose tirpaluose — raudonas, neutraliuose ir baziniuose — geltonas) ir t. t.

Hidrolizė; neutralizacijos reakcijos

vandens joninė sandauga	$K = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ $K = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$
distiliuotame vandenyje arba neutraliuose tirpaluose pH = 7	 $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$
rūgštiniuose tirpaluose pH < 7	 $[H_3O^+] > [OH^-]$; $[H_3O^+] > 10^{-7}$
baziniuose tirpaluose pH > 7	 $[H_3O^+] < [OH^-]$; $[H_3O^+] < 10^{-7}$

1 pav. Vandens joninė sandauga (gramjonai litre)

rūgštinė hidrolizė


$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [Al(H_2O)_5OH]^{++}$$
$$[Zn(H_2O)_4]^{++} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + [Zn(H_2O)_3OH]^+$$

bazinė arba šarminė hidrolizė

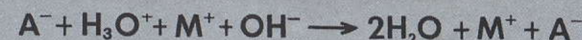
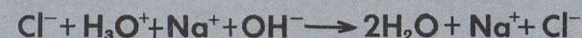

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$(CN)^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

2 pav. Hidrolizė

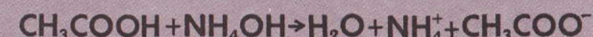
bendra formulė

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

stipri rūgštis su stipria baze

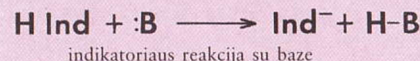

$$A^- + H_3O^+ + M^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O + M^+ + A^-$$

$$Cl^- + H_3O^+ + Na^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O + Na^+ + Cl^-$$

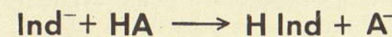
silpna rūgštis su silpna baze


$$HA + MOH \longrightarrow H_2O + M^+ + A^-$$

$$CH_3COOH + NH_4OH \rightarrow H_2O + NH_4^+ + CH_3COO^-$$

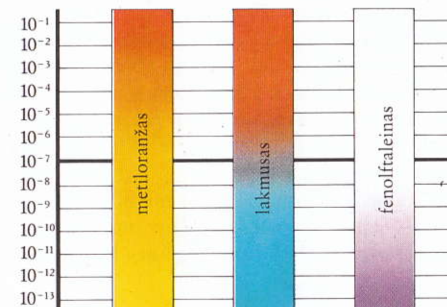
3 pav. Neutralizacijos reakcijos

$$H\,Ind \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$$
rūgštinė forma — bazinė forma


$$H\,Ind + :B \longrightarrow Ind^- + H\text{-}B$$
indikatoriaus reakcija su baze


$$Ind^- + HA \longrightarrow H\,Ind + A^-$$
indikatoriaus reakcija su rūgštimi

4 pav. Indikatoriaus reakcijos



5 pav. Indikatoriaus spalvos pokyčio priklausomybė nuo H_3O^+ jonų koncentracijos

Molekulių struktūra

Junginio molekulinė formulė apibūdina molekulės sudėtį, t. y. ją sudarančių atomų skaičių ir rūšį. Iš anglies dioksido (CO_2) formulės paaiškėja, kad šį junginį sudaro vienas anglies ir du deguonies atomai. Iš butano (C_4H_{10}) molekulės formulės aišku, kad butano molekulėje yra 4 anglies ir 10 vandenilio atomų. Anglies monoksido, diazoto monoksido, fosforo trichlorido, fosforo pentachlorido ir metano (CO, N_2O, PCl_3 PCl_5, CH_4) molekulių formulės taip pat atitinkamai nusako molekulių *sudėtį*. *Struktūrinė formulė* apibūdina molekulės sandarą, t. y. ryšių tarp atomų pobūdį. Be to, ji pateikia kiekvieno molekulės atomo elektronų išsidėstymą išoriniame sluoksnyje.

Yra elementų, ypač antrajame periodinės elementų sistemos periode, kurių atomai išsidėstę pagal okteto taisyklę, taigi jie linkę išorinį sluoksnį užpildyti aštuoniais elektronais. (CO_2, N_2O ir CH_4 junginių elementai jį užpildo visiškai). Išimtis — tik anglies atomas, kuris kai kuriose mezomerinėse CO formose okteto nesudaro ir turi tik 6 išorinius elektronus.

Kitų elementų atomai, pvz., sieros ir fosforo, sudarydami junginius, kartais laikosi okteto taisyklės, tačiau kartais gali turėti nuo 10 iki 12 išorinių elektronų. Pvz., junginyje PCl_3 fosforas turi 8 išorinius elektronus, o PCl_5 — 10 išorinių elektronų. Jei nėra vienos struktūrinės formulės, kuri apibūdintų molekulę ir jos savybes, gali susidaryti įvairiausios struktūros (mezomerinės formos).

Kiekviena tokių struktūrų paaiškina tik keletą savybių. Todėl tikroji struktūra yra įvairiausių mezomerinių formų *rezonansinis hibridas*. Mezomerinių formų atomai išsidėstę vienodai, tačiau elektronai yra skirtingai pasiskirstę. CO_2, CO ir N_2O molekulėms būdingos mezomerinės formos (žr. 1—3 pav.), benzolas taip pat yra įvairiausių mezomerų rezonansinis hibridas.

Izomerija

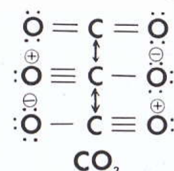
Du ar daugiau junginių, kurių molekulinė formulė tokia pati, bet struktūrinė formulė skirtinga, vadinami *izomerais*. Tačiau, kadangi tai vis dėlto skirtingos medžiagos, jų cheminės bei fizikinės savybės skiriasi. Izomerai labai paplitę tarp organinių medžiagų.

Angliavandeniliai yra organiniai anglies ir vandenilio junginiai. Pvz., butanas C_4H_{10} sudaro du izomerus: normalų butaną (*n*-butaną) su linijine grandine (šią grandinę sudaro vienas paskui kitą einantys anglies atomai, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$) ir izobutaną arba šakotinės grandinės butaną $(CH_3)_2$——CH—CH_3, kurio anglies atomas susijungęs su likusiais trimis atomais. Angliavandeniliai, kurių molekulės formulės yra vienodos, bet linijinė grandinė šakota kaip butano, vadinami grandinės izomerais.

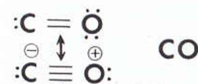
Alkoholiai yra organiniai junginiai, kurių hidroksilo grupė susijungusi su sočiuoju arba alifatiniu anglies atomu. (Nepainiokite alkoholio hidroksilo grupės su bazių hidroksilo grupe.) Propanolis yra alkoholis, turintis tris anglies atomus. Jo molekulės formulė C_3H_8O, arba, akcentuojant hidroksilo grupę, C_3H_7OH. Egzistuoja du izomeriniai propanoliai: *n*-propanolis arba 1-propanolis $CH_3—CH_2$——CH_2OH, kurio hidroksilo grupė prisijungusi prie paskutinio anglies atomo, ir izopropanolis arba 2-propanolis, CH_3——CH(OH)—CH_3, kurio hidroksilo grupė susijungusi tiesiogiai su centriniu anglies atomu. Tokie izomerai, besiskiriantys atomų ar atomų grupės išsidėstymu, vadinami padėties izomerais.

Yra tokių nesočiųjų angliavandenilių, kurių molekulėse anglies atomai susijungę dviguba jungtimi. Buteno molekulės formulė C_4H_8 išreiškiama trimis struktūrinėmis formulėmis: dviem linijinėmis grandinėmis; tai 1-butenas arba α-butilenas $CH_3—CH_2—CH = CH_2$ su dvigubuoju ryšiu tarp dviejų paskutiniųjų anglies atomų; 2-butenas arba β-butilenas CH_3CH = = $CH—CH_3$ ir šakotinės grandinės izobutilenas $(CH_3)_2—C = CH_2$. Šie trys izomerai skiriasi grandinių formomis bei dvigubos jungties padėtimi.

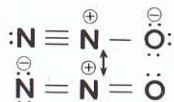
Struktūrinės formulės. Izomerija



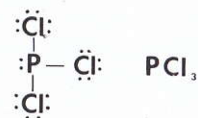
1 pav. Mezomerinės anglies dioksido formos



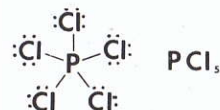
2 pav. Mezomerinės anglies monoksido formos



3 pav. Mezomerinės diazoto monoksido formos

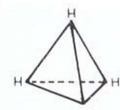


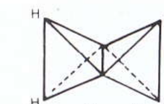
4 pav. Fosforo trichloridas: fosforą supa 4 elektronų poros

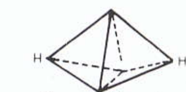


5 pav. Fosforo pentachloridas: fosforą supa 5 elektronų poros

tetraedriniai modeliai


metanas

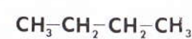

etenas arba etilenas

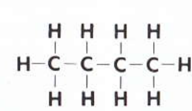
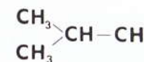

acetilenas arba etinas

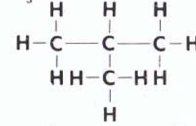
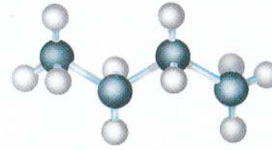
erdviniai modeliai

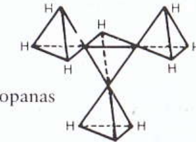



butano C_4H_{10} izomerai, grandinės izomerija

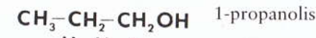


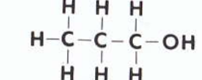
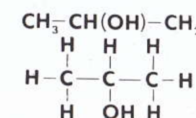


n-butanas

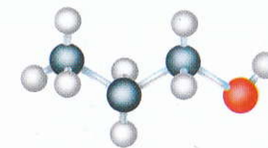
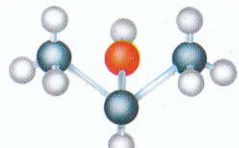

izobutanas arba metilpropanas

propanolio C_3H_7OH izomerai, padėties izomerai



1-propanolis

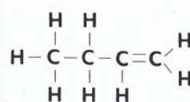


2-propanolis

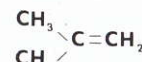



buteno izomerija

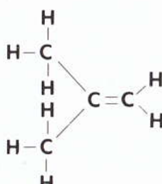


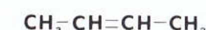
1-butenas



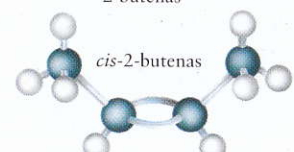


izobutenas arba metilpropanas





2-butenas


cis-2-butenas

6 pav. Kai kurių izomerų tetraedriniai, erdviniai modeliai bei struktūrinės formulės

Stereochemija

Stereochemija nagrinėja medžiagų konfigūracijas, t. y. atomų ir molekulių išsidėstymą erdvėje. Norint pažinti junginį, reikia žinoti jį sudarančių atomų skaičių ir pobūdį, ryšius tarp atomų ir jų išsidėstymą erdvėje.

Konfigūracinės formulės turi ypatingai didelę reikšmę organinėje chemijoje. Pagal Van't Hofo modelį keturvalentis anglies atomas yra centre tetraedro, į kurio kampus nukreipti keturi valentiniai elektronai. Pvz., metanas CH_4 sudaro tetraedrą, kurio centre yra anglies atomas, o kiekviename kampe — po vandenilio atomą. Visų organinių junginių atveju kampuose išsidėstę atomai, sotinantys centrinį anglies atomą. Sočiųjų junginių, kuriuose anglies atomai susijungę viengubuoju ryšiu, tetraedrai jungiasi vienas su kitu vienu kampu. Viengubasis ryšys leidžia vienam tetraedrui laisvai suktis kito atžvilgiu. Nesočiuosiuose junginiuose su dvigubaisiais arba trigubaisiais ryšiais tetraedrai jungiasi briaunomis (kaip eteno arba etileno atveju $CH_2 = CH_2$) arba šoniniais paviršiais (kaip etino arba acetileno atveju $CH \equiv CH$). Erdvinis atomų išsidėstymas nulemia kitą izomerijos formą — stereoizomeriją. Medžiagos, kurių empirinė bei struktūrinė formulė vienodos, bet skiriasi konfigūracijos, yra stereoizomerai. Stereoizomerija gali būti geometrinė arba optinė.

Geometrinė izomerija

Junginiuose, kuriuose anglies atomai susijungę dvigubuoju ryšiu ir, be to, kiti atomai yra skirtingi, kiekvienas etileno anglies atomas turi savo pakaitalą. Bendrosios formulės yra tokios: C(*ab*) = C(*xy*); C(*ab*) = C(*ax*), C(*ab*) = C(*ab*). Raidėmis *a*, *b*, *x*, *y* žymimi bet kokie atomai ar atomų grupės (žr. 1 pav.).

Standus dvigubasis ryšys neleidžia tetraedrui laisvai suktis apie kitą (kai jie susijungę briaunomis). Keturi atomų pakaitalai išsidėstę toje pačioje plokštumoje, kuri statmena dvigubojo ryšio plokštumos atžvilgiu. Du pakaitalai išsidėstę vienoje, kiti du — kitoje dvigubojo ryšio pusėje.

Dvejopas pakaitalų išsidėstymas dvigubojo ryšio atžvilgiu leidžia susidaryti dviem geometriniams stereoizomerams.

Cis-izomeras yra C(*ab*) = C(*ax*) tipo ir C(*ab*) = C(*ab*) tipo anglies junginys, kuriame du vienodi pakaitalai išsidėstę toje pačioje dvigubojo ryšio pusėje. Kai įvairūs pakaitalai yra priešingose pusėse, tai vadiname *trans-izomerija*. (Kartais galima susidurti su pavadinimu *cis-trans-izomerija*) (žr. 2 pav.). C(*ab*) = C(*xx*) arba C(*ab*) = C(*aa*) tipo junginiuose, pvz., izobutane, stereoizomerija negalima.

2-butenas, C(*ab*) = C(*ab*) tipo junginys turi du geometrinius stereoizomerus: *cis*-2-buteną, kuriame du vandenilio atomai ir dvi metilo grupės yra toje pačioje *dvigubojo ryšio pusėje*, ir *trans*-2-buteną, kuriame kiekvienoje dvigubojo ryšio pusėje yra po vandenilio atomą ir metilo grupę. Kiti du šios rūšies izomerai yra (žr. 3 pav.): *cis*-1-chlor-2-brometenas ir *trans*-1-chlor-2-brometenas.

Kiti junginiai, kuriems būdinga geometrinė izomerija, yra cikliniai junginiai, juose anglies atomai susijungę žiedais (ciklais). Cikloheksane C_6H_{12}, turinčiame vienodus anglies atomų pakaitalus, stereoizomerija negalima. Tačiau ji vis tik pasitaiko, kai du ar daugiau cikloheksano žiedo anglies atomų (jie gali būti išsidėstę greta arba nutolę) turi skirtingus pakaitalus. Tokiu atveju vienodi *cis*-izomero pakaitalai yra toje pačioje žiedo pusėje. *Trans*-izomero pakaitalai išsidėstę priešingose pusėse.

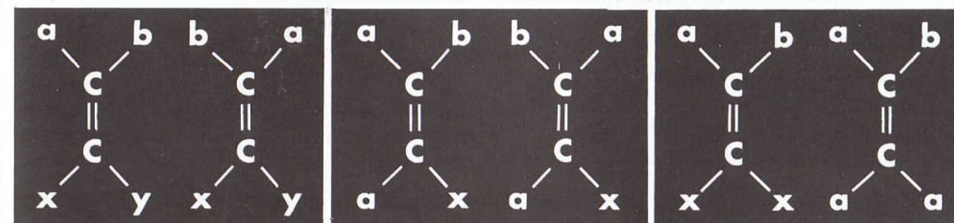
Ketvirtame paveikslėlyje pavaizduotas cikloheksano žiedas, statmenas lapo plokštumai. 2-hidroksicikloheksano karboninė rūgštis turi du geometrinius izomerus. Anglies atomai pradedami numeruoti nuo anglies atomo, turinčio daugiausia deguonies prisotintą pakaitalą.

C-1 sujungtas su karboksilo grupe COOH, o C-2 su hidroksilo grupe OH.

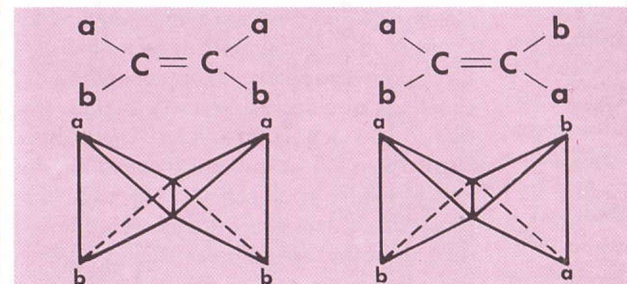
Cis-2-hidroksicikloheksano karboninė rūgštis su 1 ir 2 anglies atomo H toje pačioje žiedo pusėje lydosi 78 °C temperatūroje, *trans*-2-hidroksicikloheksano karboninė rūgštis su C-1 ir C-2 H priešingose pusėse lydosi 111 °C temperatūroje. Šie neplokštuminiai žiedai gali būti kėdės arba vonios formos (žr. 5 pav.).

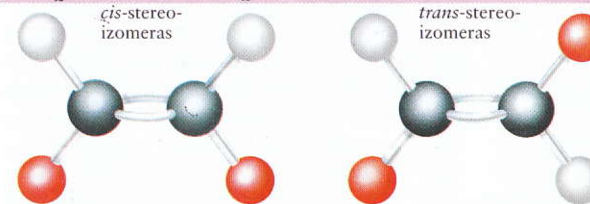
MOLEKULIŲ STRUKTŪRA

Geometriniai stereoizomerai

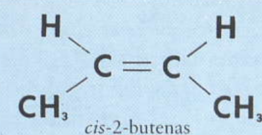


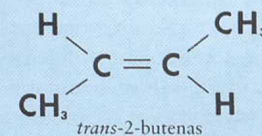
1 pav. Geometriniai stereoizomerai

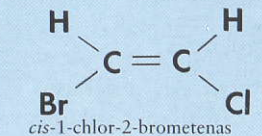


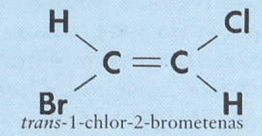


2 pav. Tetraedriniai ir erdviniai modeliai

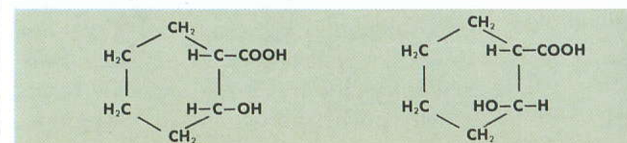


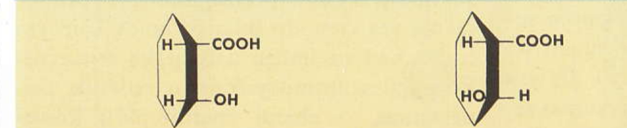


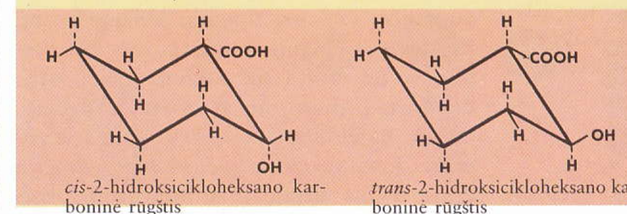




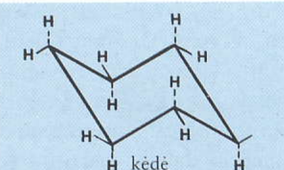
3 pav. Geometrinių stereoizomerų poros

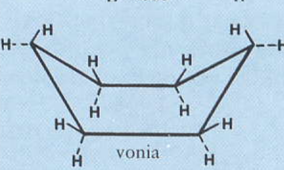






4 pav. Geometriniai 2-hidroksicikloheksano karboninės rūgšties izomerai





5 pav. Cikloheksano formos

Optinis aktyvumas

Bangų teorija teigia, kad šviesa yra viena elektromagnetinio spinduliavimo formų. Sklindant spinduliui, šviesos bangos virpesiai vyksta vienoje plokštumoje, statmenoje sklidimo krypčiai. Baltos šviesos virpesiai vyksta skirtingose plokštumose, *poliarizuotos šviesos* — tik vienoje. *Optinis aktyvumas* yra tam tikroms medžiagoms būdingas sugebėjimas sukti *poliarizuotos šviesos* virpesių plokštumą (matuojama laipsniais). Tokios medžiagos yra *optiškai aktyvios* ir gali būti *sukančios dešinėn* (+), jei plokštumą suka į dešinę pusę, ir *sukančios kairėn* (–), jei plokštumą suka į kairę pusę. Optinis aktyvumas įrodomas naudojant poliarimetrą (žr. 1 pav.). Jį sudaro monochromatinės šviesos šaltinis (dažniausiai tai būna geltonai šviečianti natrio lempa), poliarizatorius ir analizatorius, sujungtas su graduota skale, skirta poliarizuotos šviesos plokštumos sukimui nustatyti. Abu prietaisus vieną su kitu jungia permatomas stiklinis vamzdelis, kuriame yra tiriamoji medžiaga (paprastai ištirpinta). Sukimasis priklauso nuo vamzdelio ilgio, medžiagos koncentracijos ir tiriamos medžiagos prigimties. *Optinio sukimo geba* [α] yra poliarizuotos šviesos plokštumos sukimo kampas, kurį sąlygoja 1 g/ml koncentracijos medžiagos tirpalas, esantis 1 dm ilgio vamzdelyje. Kvarcas — optiškai aktyvus. Dešinėn sukantis ir kairėn sukantis kvarcas yra nevienodi ir simetriški vienas kito atžvilgiu (kaip rankos). Jie yra *enantiomerai*. Optinis kvarco aktyvumas remiasi jo dalelių erdviniu išsidėstymu. Išlydytoje arba amorfinėje būsenoje šis aktyvumas išnyksta, pvz., amorfiškas kvarcinis stiklas yra optiškai neaktyvus.

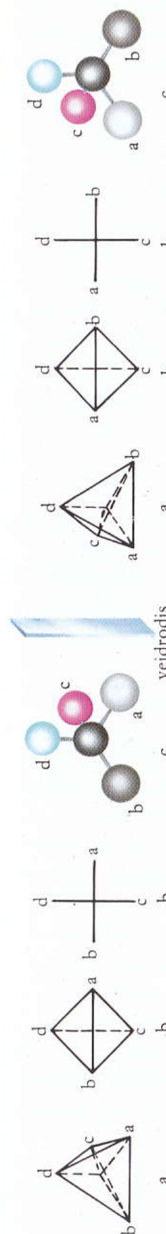
Optinė izomerija

Ji būdinga optiškai aktyvioms medžiagoms. Optinių stereoizomerų struktūra vienoda, tačiau konfigūracijos skiriasi. Organinės medžiagos išlieka optiškai aktyvios, būdamos ir išlydytos, dujinės arba ištirpintos. Optinis aktyvumas nepriklauso nei nuo agregatų susidarymo būdo, nei nuo asimetriškų molekulių, neturinčių centro ir simetrijos plokštumos ašies. Organinių molekulių asimetrija daugiausia priklauso nuo vieno ar daugiau *asimetrinių anglies atomų* buvimo.

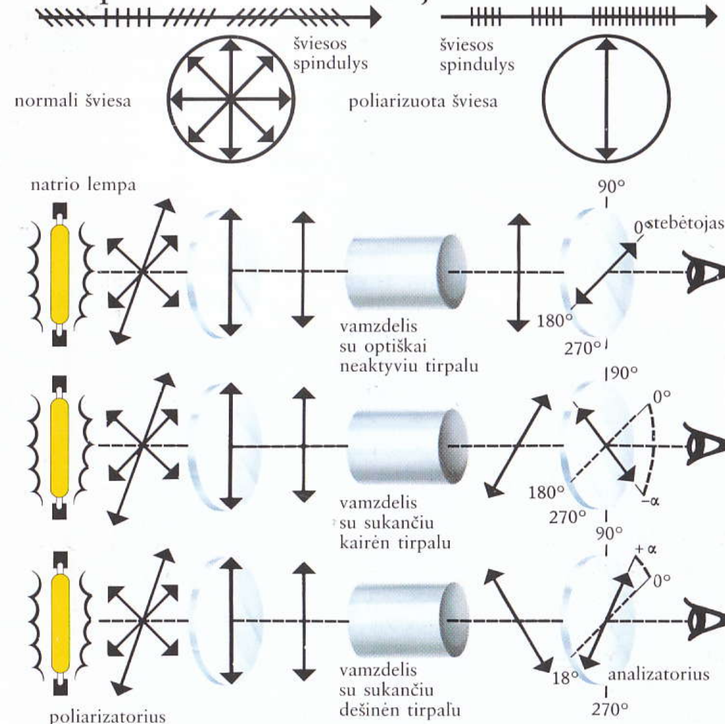
Anglies atomas yra asimetrinis, jeigu jis susijungęs su keturiais skirtingais atomais arba atomų grupėmis. Tetraedro modelio centre yra vienas asimetrinis anglies atomas, o kiekvienoje viršūnėje — pakaitalas. Pagal Fišerį tai galima pavaizduoti naudojant tetraedro projekciją (žr. 1b pav.). Paprastesnis vaizdavimo būdas — pasitelkti du statmenus segmentus. Pieno rūgštyje yra asimetrinis anglies atomas, grandinės C-2 atomas, susijungęs su karboksilo grupe (COOH), hidroksilo grupe (OH), vandeniliu (H) ir metilo grupe (CH_3). Egzistuoja dvi veidrodinio atspindžio formos: dešinėn sukanti (+)-pieno rūgštis ir kairėn sukanti (–)-pieno rūgštis.

Dvi molekulės — viena sukanti dešinėn, kita kairėn — yra *enantiomerai* ir jų negalima sutapatinti vienos su kita. Jos — tai simetriški veidrodiniai atspindžiai. Dešinėn sukančios ir kairėn sukančios formų sukelti poliarizuotos šviesos plokštumos sukimaisi vyksta priešingomis kryptimis, tačiau yra vienodo intensyvumo. Taip yra todėl, kad sukimuisi daro įtaką asimetriško anglies atomo pakaitalų erdvinis išsidėstymas, o abiejų enantiomerų konfigūracijos yra priešingos. Abiejų formų fizikinės ir cheminės konstantos yra vienodos. Jas skiria tik sukimo geba, kuri, dar kartą priminsime, yra vienodo dydžio, tačiau molekules suka priešingomis kryptimis. Junginio *absoliučioji konfigūracija* yra erdvinis atomų ir atomų grupių išsidėstymas. Remiantis Fišerio projekcija

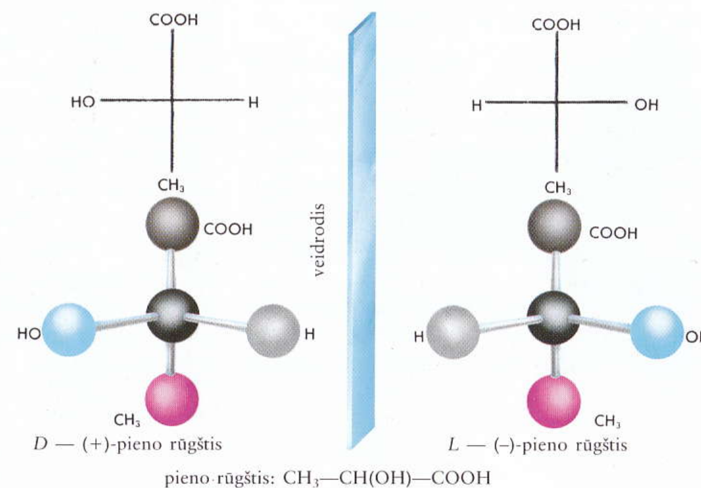
Optinė stereoizomerija



1 pav. Enantiomerų poros: a) tetraedro pavidalo; b) projekcinės formulės; c) erdviniai modeliai



2 pav. Poliarimetro schema



pieno rūgštis: CH_3—CH(OH)—COOH

3 pav. Pieno rūgšties optiniai izomerai

(viršuje — daugiausia deguonies prisotinta grupė), OH grupė yra (+)-pieno rūgšties absoliučiojoje konfigūracijoje kairėje pusėje, (–)-pieno rūgšties — dešinėje. (+)-pieno ir (–)-pieno rūgščių mišiniai vienodais kiekiais yra optiškai neaktyvūs ir vadinami (±)-pieno rūgštimi, arba pieno rūgšties racematu.

Racematas yra optiškai neaktyvus, kadangi jame ir dešinėn, ir kairėn sukančių molekulių yra po lygiai. Vyno rūgštis (žr. 3 pav.) turi tris stereoizomerus. Pieno rūgštis su vienu asimetriniu anglies atomu turi du optinius izomerus ir racematą.

Molekulė gali turėti ir daugiau nei vieną asimetrinį atomą. Galimų optinių izomerų skaičius gali būti 2^n, o racematų $2^n/2$; n yra asimetrinių anglies atomų skaičius. Taigi 3-hidroksi-2-aminoheksano rūgštis $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH(OH—$ $—CH(NH_2)—COOH$ su asimetriniais C-2 ir C-3 gali turėti $2^2 = 4$ optinius izomerus ir 2 racematus (apie absoliučią keturių izomerų konfigūraciją žr. 1 pav.).

Lygiai taip pat *cis-trans*-2-hidroksicikloheksano rūgštis, turinti du asimetrinius anglies atomus, gali turėti 4 optinius izomerus (žr. 2 pav.) ir 2 racematus.

Daugybės gamtinių medžiagų molekulės yra asimetriškos. Kuris nors vienas iš stereoizomerų gamtoje aptinkamas dažniau, kadangi spontaniškos sintezės reakcijos yra ypatingai stereospecifinės. Gyvybiškai svarbios medžiagos (aminorūgštys, baltymai) yra optiškai aktyvios ir todėl asimetriškos.

Visų aminorūgščių konfigūracijos yra vienodos, kadangi NH_2 ir COOH grupės yra vienodai išsidėsčiusios asimetrinio anglies atomo atžvilgiu. Fišerio projekcijoje NH_2 grupė yra COOH grupės kairėje. Ši konfigūracija žymima L. Pasitaikytų kitas, D konfigūracijos izomeras, prasidėtų sutrikimai.

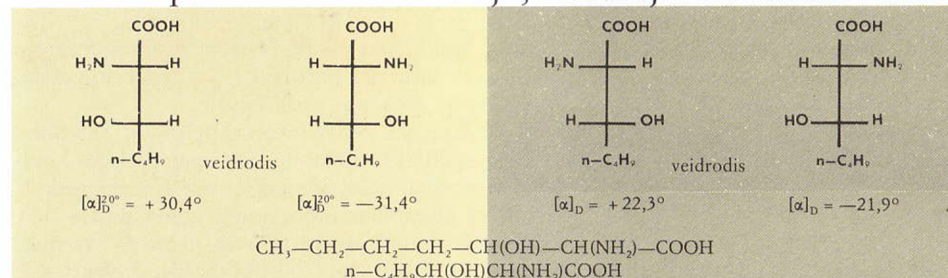
Laisvieji radikalai

Molekulėse vieno ar dviejų atomų elektronai būna suporuoti. Radikalai yra dalelės su izoliuotu arba pavieniu elektronu, linkusiu susijungti su kitu elektronu. Dėl to laisvieji radikalai yra labai reaktingi ir nestabilūs, todėl, vykstant dimerizacijai, gali jungtis vienas su kitu. Daugelį reakcijų galima paaiškinti radikalų buvimu. Labai nestabilaus radikalo pavyzdys yra metilo radikalas $\cdot CH_3$.

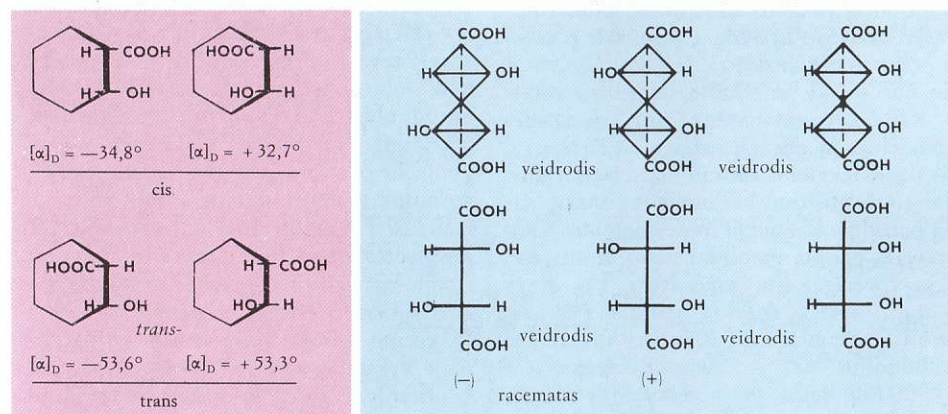
Taip pat buvo įrodytas kai kurių, reliatyviai stabilių, radikalų buvimas tirpaluose, pvz.: trifenilmetilo radikalas $(C_6H_5)_3C\cdot$, kuris dimerizacijos metu virsta heksafeniletanu $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$. Trifenilmetilas yra didelio skaičiaus mezomerinių formų hibridas.

Dėl nesuporuoto elektrono laisvieji radikalai yra spalvoti. 1964 m. M. Balesteris aptiko pirmąjį ne visiškai stabilų, tačiau beveik inertišką laisvąjį radikalą: *perchlortrifenilmetilo radikalą* (PTM), $(C_6Cl_5)_3C\cdot$. Jis yra ryškiai raudonos spalvos ir stabilesnis nei daugelis kitų molekulių. Pirmasis skiemuo „per..." pasako, kad visus H pakeičia Cl. Pagal cheminių junginių stabilumo koncepciją PTM energija nežymi. Medžiaga yra stabili, jei ji nereaguoja su agresyviais reagentais. PTM stabilumo ir inertiškumo priežastis yra steriniai trukdymai. Nesuporuotą elektroną apsupa masyvūs chloro atomai, ir dėl to šis elektronas nereaktingas.

Optinė stereoizomerija; laisvieji radikalai

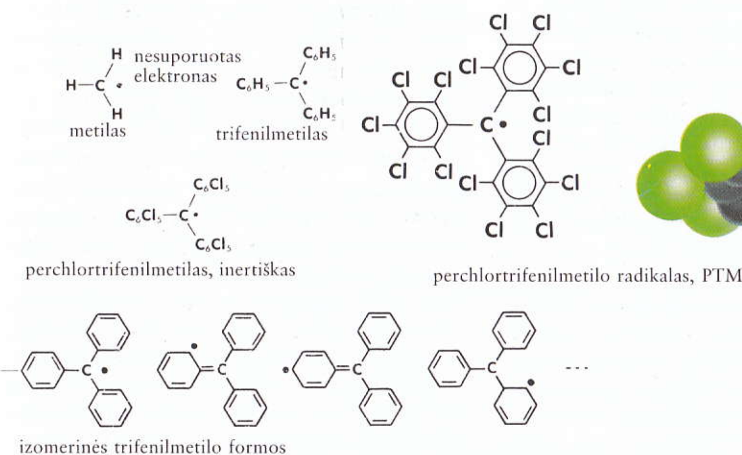


1 pav. Abiejų 3-hidroksi-2-aminocikloheksano rūgšties izomerų konfigūracijos



2 pav. Geometriniai ir optiniai 2-hidroksicikloheksano karboninės rūgšties izomerai

3 pav. Vyno rūgštys



4 pav. Laisvieji radikalai, kuriems būdingas nesuporuotas elektronas

Branduolinė chemija

Branduolinė chemija nagrinėja atomo branduolio kitimo reakcijas.

Branduolio charakteristikos, reikalingos bandant suprasti branduolinius fenomenus, yra tokios: dydis, masė ir jėgų, jungiančių branduolius, pobūdis. Rezerfordas, tirdamas, kaip aukso folija išbarsto α daleles (jonizuotus helio branduolius $^{4}_{2}He^{2+}$), parodė, kad branduolio dydis yra apie 10^{-12} cm. Taip pat ir pagal tai, kaip branduolys išbarsto neutronus, galima nustatyti branduolio dydį. 1 paveiksle pateikta potencinė neutrono energija kaip atstumo nuo jo iki branduolio vidurio funkcija. Kai neutronas patenka ant branduolio paviršiaus, jo energija staiga sumažėja.

Tikslus kiekvieno atomo masės palyginimas su jo protonų bei neutronų masių suma parodo vadinamąjį masės defektą. Kaip pavyzdį, galima paminėti helio atomą (žr. 3 pav.). Pagal Einšteino lygtį, kai $E = mc^2$, masės defektą galima perskaičiuoti į energiją, kuri išsiskiria susidarant branduoliui (c = šviesos greitis = 300 000 km/s, m = masės defektas).

Bendruoju atveju branduolinių procesų metu išsiskirianti energija yra maždaug milijoną kartų didesnė už energiją, išsiskiriančią cheminių procesų metu. Masės defektas taikomas bendrai atomo nukleonų ryšio energijai apskaičiuoti. Galbūt suprantamesnė sąvoka — vieno nukleono ryšio energija, kai ji gaunama, padalyta iš masės skaičiaus A (apie masės skaičiaus A šios funkcijos eigą žr. 2 pav.). Matyti, kad didžiausio patvarumo branduolių masės skaičius yra apytiksliai 60, o krūvių skaičius apytiksliai lygus 25. Todėl vieno labai sunkaus branduolio skilimas į du branduolius, kurių apytikslis masės skaičius ~60, yra procesas, kai išsiskiria energija. Taip dviejų lengvesnių branduolių susijungimo metu išsiskiria energija.

Kokios tai jėgos, kurios atomo nukleonus išlaiko drauge? Buvo įrodyta, kad tokios jėgos veikia tik nedideliu nuotoliu. Nukleonai išlieka tvirtai susijungę vienas su kitu dėl pastovaus dar mažesnių dalelių, mezonų, apsikeitimo.

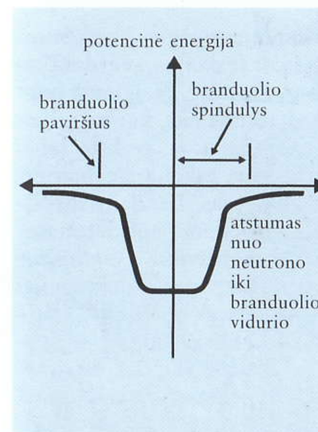
Kaip jau buvo minėta, aplinkoje pasitaiko stabilūs ir nestabilūs izotopai. Stabilūs branduoliai radioaktyvaus proceso metu suskyla į nestabilius branduolius (žr. 4 pav.).

β^- spinduliavimas yra protono virsmas neutronu, kai išspinduliuojamas elektronas ir sudaromas branduolys, kurio atominis skaičius lygus $Z + 1$. β^+ spinduliavimas, atvirkščiai, yra protono virsmas neutronu, kai išspinduliuojamas pozitronas (teigiamas elektronas) ir sudaromas $Z - 1$ krūvio branduolys. Elektronų prisijungimo metu branduolys įgyja vieną elektroną. Šis reaguoja su protonu ir susidaro neutronas, o atominis skaičius sumažėja vienetu.

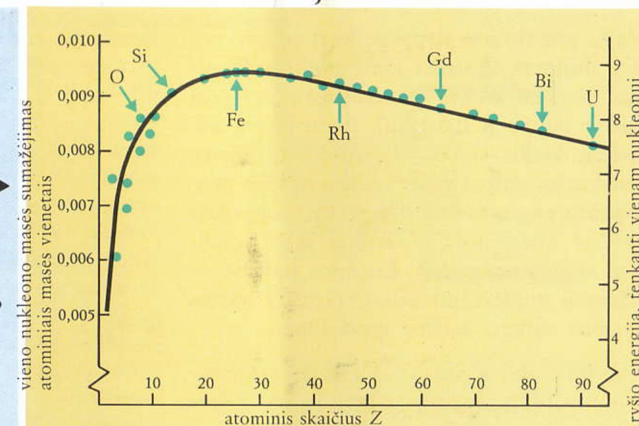
Galiausiai dalelių emisijos metu susidaro jonizuotas helio branduolys (α dalelė) ir stabilesnis izotopas, kurio atominis skaičius sumažėja dviem vienetais.

Paskutinė skilimo rūšis yra ta, kurios metu ir vyksta γ spinduliavimas, kuris dažniausiai lydi anksčiau išvardytas spinduliavimo rūšis. γ spinduliai yra labai trumpų bangų ilgių elektromagnetinis spinduliavimas, atsirandantis dėl branduolio energijos būsenų perėjimų α arba β skilimo metu. Bendruoju atveju dirbtinės branduolinės reakcijos vyksta, kai ypač reaktingi branduoliai reaguoja su atitinkamomis dalelėmis. Žinomiausia branduolinė reakcija yra urano 235, $^{235}_{92}U$, skilimas, veikiant neutronams. Šio lengvai skaidomo branduolio apšaudymas neutronais sąlygoja sunkesnio branduolio skilimą į du lengvesnius, paprastai radioaktyvius, branduolius, kurie savo ruožtu vėl suskyla į stabilius izotopus. Vykstant šiai reakcijai, išsiskiria daug energijos ir išspinduliuojamas atitinkamas neutronų skaičius. Būtent šie neutronai palaiko savaiminį proceso vyksmą. Kontroliuojamas skilimo procesas — svarbus energijos šaltinis.

Branduolinė chemija

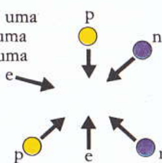


1 pav. Potencinė neutrono energija kaip funkcija atstumo nuo neutrono iki branduolio vidurio

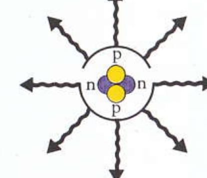


2 pav. Masės sumažėjimas ir ryšio energija, tenkanti vienai branduolio dalelei (protonui ir neutronams), geležies atveju yra didžiausi

e (elektronas) = 0,00055 atominio vieneto; p (protonas) = 1,0073 atominio vieneto; n (neutronas) = 1,0087 atominio vieneto



a) $2p$, $2n$, $2e$ bendroji masė lygi 4,0331 atominio vieneto

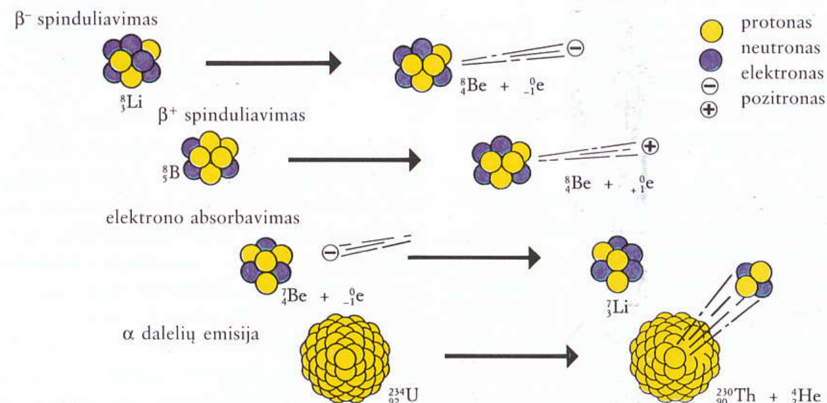


b) išsiskiria 28,4 MeV energijos



c) $^{4}_{2}He$ atomas 0,0305 atominiais vienetais lengvesnis nei jo sudėtinės dalys

3 pav. Masės sumažėjimas ir ryšio energija



4 pav. Priklausomai nuo protonų-neutronų santykio nestabilūs branduoliai, išspinduliuodami elektronus ar pozitronus, gali skilti, tuo pačiu iš orbitalių prisitraukdami elektronus arba išskirdami helio branduolius.

Naftos chemija

Nafta yra skystas tirpalas, kurį sudaro sotieji dujiniai, skysti ir kieti angliavandeniliai (anglies atomų skaičius gali svyruoti nuo 1 iki 50 ir daugiau). Naftoje yra nedidelis kiekis sieros, deguonies ir azoto. Kai kurias naftos rūšis sudaro didelis aromatinių angliavandenilių kiekis. Amerikos naftoje dominuoja alifatiniai arba acikliniai angliavandeniliai, Europos naftoje — cikliniai angliavandeniliai. Gausūs naftos dariniai sudaro *naftos produktus*.

Gamtinės dujos yra kitas gamtinis cheminių produktų rezervas. Kartu su nafta šios dujos randamos Žemės plutoje. Nafta ir dujos susidaro yrant organinėms medžiagoms. Pagrindinė gamtinių dujų sudedamoji dalis yra metanas (nuo 50 iki 94%), kiti komponentai — etanas, propanas, butanas ir įvairūs lengvieji angliavandeniliai. Gamtinės dujos naudojamos kaip kuras tiek pramonėje, tiek buityje bei įvairiems naftos produktams gaminti. Vykdant metano ir vandens garų reakciją, gaminami anglies monoksidas ir vandenilis. Be to, ne visiškai sudeginant metaną ir termiškai jį skaidant, gaunami suodžiai.

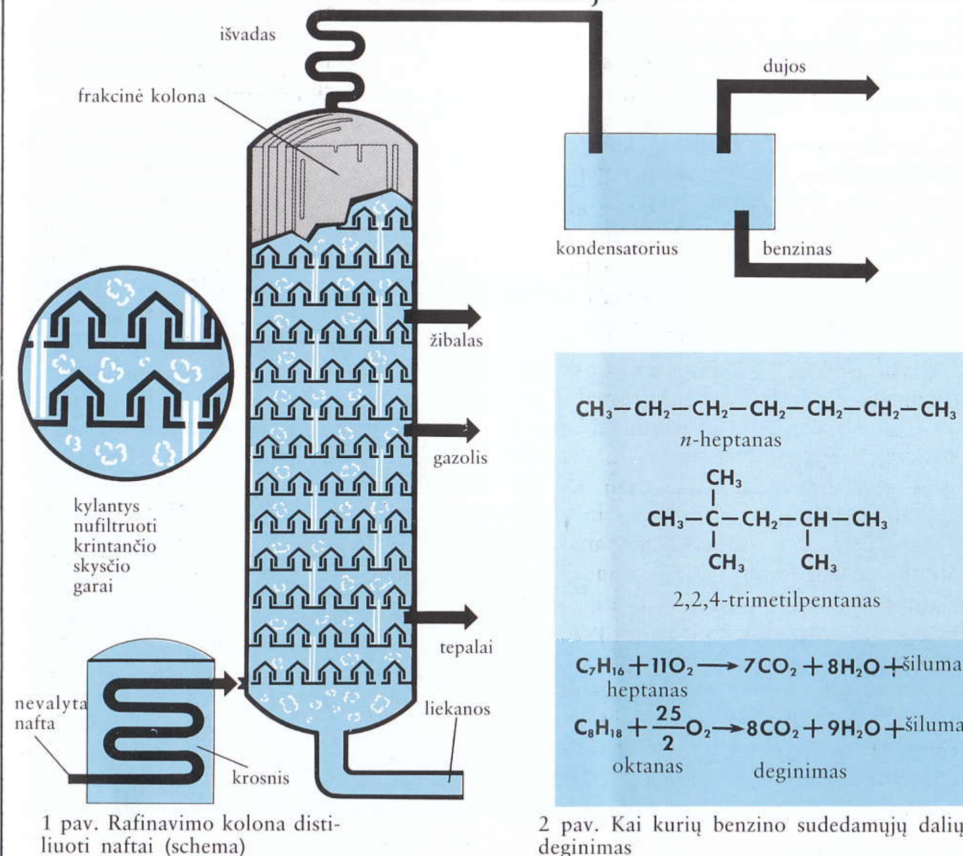
Naftos rafinavimas. Tai įvairių sudėtinių dalių atskyrimas frakcinio distiliavimo būdu. Šis atskyrimo procesas remiasi skirtingomis atskirų junginių arba frakcijų virimo temperatūromis. Frakcija yra ne vienas cheminis produktas, o užverdančių tam tikrame temperatūros intervale junginių visuma (žr. 2 pav.).
Nafta rafinuojama frakcinėse kolonose, kurios pripildomos pašildytos nevalytos naftos.
Įvairių komponentų garai kyla į viršų. Kadangi kolonos temperatūra iš apačios į viršų mažėja, aukštesnės virimo temperatūros komponentų garai kondensuojasi aukščiau ir pereina į skystą būseną.
Viršutinėje kolonos dalyje kaupiasi lakesnės ir lengvesnės frakcijos, apatinėje — mažiau lakios ir tankesnės.

Benzinas. Ekonominiu požiūriu reikšmingiausios yra naftos frakcijos, verdančios 30—200 °C temperatūroje. Neigiama benzino savybė yra detonavimas, kai be reikalo iššvaistoma energija, t. y. įvyksta labai staigus sprogimas, kurį sukelia mechaninis spaudimas arba įšildymas. Bandant šito išvengti, į benziną pridedama antidetonatorių, dažniausiai tetraetilšvino. *Oktaninis skaičius* yra benzino atsparumo detonacijai rodiklis, susijęs su laisvai pasirinkta skale bandomojo variklio galiai matuoti. *n*-heptanui priskirta reikšmė yra 0; 2,2,4-trimetilpentanui — 100. Siekiant daugiau pagaminti benzino, negu rafinuojant naftą, taikomi įvairūs procesai, pvz., krekingas. Tai aukštos virimo temperatūros frakcijų terminis ir katalizinis skaidymas. Šio proceso metu susidaro mažesnės molekulės, nuo kurių priklauso produkcijos padidėjimas bei kokybės pagerėjimas. (Krekingo būdu pagaminto benzino oktaninis skaičius yra didesnis.) *Izomerizacijos* metu tiesios grandinės molekulė paverčiama šakotinės grandinės molekule (pvz., *n*-heptano izomerizavimas į 2,2-dimetilpentaną). Polimerizavimas yra mažesnių, labai lakių, angliavandenilių molekulių sujungimas į didesnes molekules. *Alkilinimas* yra nesočiųjų angliavandenilių molekulių reakcija, susidarant sočioms molekulėms. Reakcijos metu susidarę angliavandeniliai labai išsišakoję, o jų oktaninis skaičius apytiksliai lygus 100.

Polimerai

Polimerai yra *makromolekulės*, kurių pagrindinės sudedamosios dalys (*monomerai*) pasikartoja šimtus, tūkstančius ir net milijonus kartų. *Dimerą* sudaro dvi pagrindinės sudedamosios dalys, *trimerą* — trys monomerai. *Oligomeruose* monomeras pasikartoja tik kelis kartus.
Monomerai gali susijungti tik viena kryptimi (susidaro linijiniai arba grandininiai polimerai) arba keliomis kryptimis (atsiranda erdvinio tinklo pavidalu susijungusios grandinės).

Naftos chemija



1 pav. Rafinavimo kolona distiliuoti naftai (schema)

2 pav. Kai kurių benzino sudedamųjų dalių deginimas

Frakcija	Anglies atomai	Virimo intervalas (°C)	Panaudojimas
Dujos	C_1–C_5	— 165–30	Metanas, propanas, butanas, vandenilis, benzinas
Petroleteris	C_5–C_7	110	Tirpikliai, sausas valymas, lakai
Benzinas	C_5–C_{12}	30–200	Variklių degalai
Žibalas	C_{12}–C_{16}	175–275	Krosnių kuras
Lakios, degios alyvos, dyzelinis kuras	C_{15}–C_{18}	275–400	Krosnių ir dyzelinis kuras
Tepalai, vazelinai	C_{16} ir daugiau C_{26}—C_{30}	350 ir daugiau	Tepimas
Parafinas	C_{18}–C_{30}	27–69	Žvakės, degtukai, sandarinimo priemonės
Sunkioji naftos frakcija	C_{34}–C_{43}		Kuras
Asfaltas-bitumas, naftos koksas		Liekanos	Asfaltas, anglies elektrodai

3 pav. Naftos distiliavimo produktai

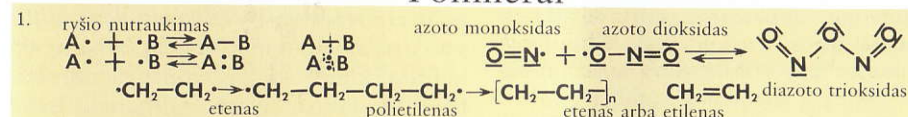
Polimerizacijos reakcijos. Tai dviejų ar kelių vienodų arba skirtingų molekulių ar cheminių medžiagų susijungimas į didesnę molekulę. Tuo pačiu kovalentiniai ryšiai gali susidaryti dviem būdais:

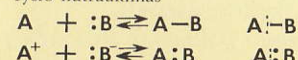
— *Susidarymas dalyvaujant laisviesiems radikalams.* Čia kiekvienas partneris atiduoda vieną ryšio poros elektroną, o jeigu ryšys nutraukiamas — elektroną pasilieka sau. Procesas atrodo taip: $A\cdot + B\cdot \rightleftarrows A : B$. A ir B gali būti ne tik pradiniai ar galutiniai reakcijos produktai, bet ir tarpiniai produktai. Azoto monoksidas (NO) ir azoto dioksidas (NO_2) dimerizuojasi į diazoto trioksidą (N_2O_3). Etilenas polimerizuojasi į polietileną. Abu procesai vyksta dalyvaujant laisviesiems radikalams.

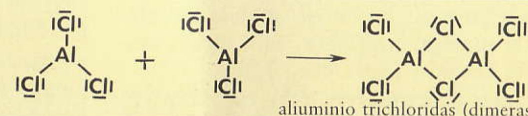
— *Polinis susidarymas.* Kai elektronų neturinti dalis jungiasi su jų turinčia dalimi ir elektronų pora tampa bendra. Procesas atitinka rūgščių-bazių reakciją pagal Luisą. Nutrūkus ryšiui, elektronų ryšio porą įgijusi dalis jos netenka, o ją atidavusi dalis susigrąžina porą atgal.
Procesas išreiškiamas taip: $A + :B \rightarrow A:B$; arba $A^+ + :B^- \rightleftarrows A:B$.
Aliuminio trichloridas ($AlCl_3$) dujinėje būsenoje yra dimeras, kietoje būsenoje — polimeras. Jis polimerizuojasi poliškai. Aliuminio trichloridas panaudojamas daugelyje katalizinių procesų, pvz., naftos krekinge, gaminant benziną.

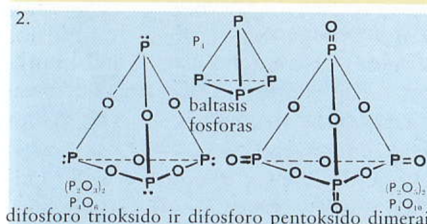
Gamtinės makromolekulės. Alotropinės kristalinės anglies formos — deimantas ir grafitas — yra makromolekulės. Abiejų pagrindinė sudedamoji dalis — anglies atomas. *Alotropija* yra medžiagos gebėjimas sudaryti įvairias formas arba struktūras, vadinamas alotropinėmis atmainomis ir turinčiomis skirtingas savybes.
Deimantas — alotropinė keturvalentės tetraedrinės anglies atmaina. Deimanto kristale kiekvienas atomas yra taisyklingo tetraedro centre ir kovalentiniais ryšiais susijęs su kitais keturiais anglies atomais, esančiais tetraedro viršūnėse. Kiekvienas šių atomų taip pat yra tetraedro centre ir kovalentiškai susijungęs su kitais keturiais C atomais ir t. t. Šios tetraedriškos formos galiausiai sudaro kristalinę makromolekulę ir paaiškina ypatingą deimanto kietumą bei nežymų laidumą.
Grafitas yra stabilesnė anglies forma. Jį sudaro atomų sluoksniai, išsidėstę vienas šalia kito taisyklingo šešiakampio viršūnėse. Kiekvienas anglies atomas kovalentiškai susijungęs su kitais trimis tos pačios plokštumos atomais, o van der Valso jėgomis — su ketvirtu kitos, labiau nutolusios plokštumos anglies atomais. Tokia struktūra paaiškina, kodėl grafitas taip lengvai skyla sluoksniais; jis gali būti naudojamas netgi kaip tepalas arba pieštuko šerdelė. Kitos anglies formos yra *mikrokristalinės* arba *amorfinės*, kadangi jų grafito gardelė yra suirusi arba netvarkinga.
Alifatiniai junginiai yra anglies junginiai su kitais elementais, kai C išlieka keturvalentė ir tetraedrinė. Kiti junginiai, kuriuose C atomai išsidėstę toje pačioje plokštumoje, arba, kaip grafito atveju, — šešiakampiu, vadinami *aromatiniais benzeno junginiais*. Tipinis šios klasės junginys — *benzenas*. *Silicio*, tos pačios grupės kaip ir anglis elemento, kristalinė struktūra tokia pati, kaip ir deimanto. *Kvarcas* — kristalinė, alotropinė silicio dioksido (SiO_2) forma. Paaiškėja, kodėl kvarcas lydosi tik labai aukštoje temperatūroje (maždaug 1700 °C), kai CO_2 normalioje temperatūroje yra dujinis bei monomerinis.
Taip pat ir *fosforui* būdingos alotropinės formos. Pvz., baltasis fosforas, sudarytas iš P_n molekulių, arba raudonasis fosforas, kurio makromolekulė stabilesnė ir kuris yra mažiau nuodingas, bet tirpsta sunkiau nei baltasis. Fosforo oksidai, difosforo trioksidas (P_2O_3) ir difosforo pentoksidas (P_2O_5) yra dimerai, todėl jų formulės tokios: $(P_2O_3)_2$ ir $(P_2O_5)_2$ arba P_4O_6 ir P_4O_{10}.
Siera būna kristalinės, alotropinės formos, sudarytos iš S_8 molekulių, ir polimerinės formos, sudarytos iš ilgų, zigzago formos sieros atomų grandinių.
Kaip jau minėta, polimerai yra milžiniškos molekulės. Jų tvirti, kovalentiškai sujungti

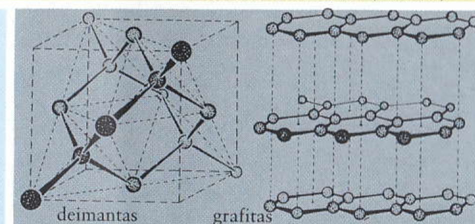
Polimerai

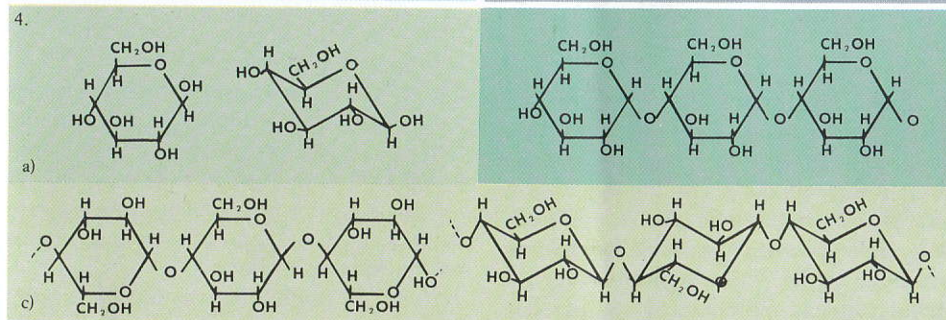


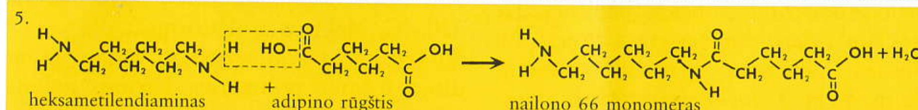


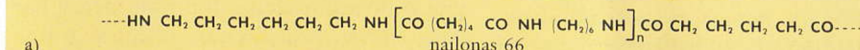


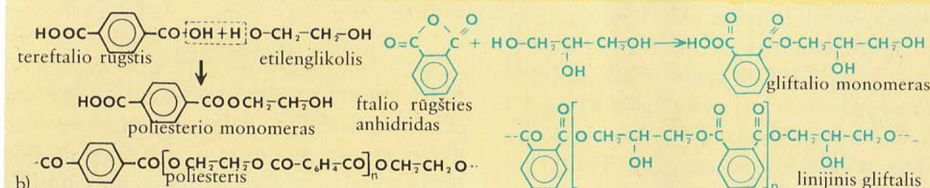












1 pav. Polimerizacijos procesai: a) susidarymas dalyvaujant laisviesiems radikalams; b) polinis susidarymas
2 pav. Fosforas ir jo oksidų dimerai
3 pav. Deimantas ir grafitas
4 pav. Gamtinės makromolekulės: a) cukraus konfigūracija ir sudėtis; b) krakmolo grandinė; c) celiuliozės konfigūracija
5 pav. Kondensaciniai polimerai: a) poliamidai; b) poliesteriai

elementai išsidėstę ilgomis grandinėmis arba dideliais sluoksniais, kuriuos išlaiko silpnesnės jėgos. Kristaliniuose kietuosiuose kūnuose tarp kovalentiniu arba joniniu ryšiu sujungtų elementų vyrauja stiprios jėgos. Netvarkingose skystose arba dujinėse agregatinėse būsenose molekulės elementai sujungti stipriais ryšiais, tačiau molekulių traukos jėgos yra silpnos.

Polimerai gali sudaryti ir ką tik išvardytų ryšių tarpinę formą. Šios medžiagos pasižymi būdingomis fizikinėmis savybėmis: didele molekuline mase, tamprumu, elastingumu, polinkiu formuoti pluoštus ir t. t. V. H. Karozersas polimerus suskirstė į dvi rūšis: kondensacinius ir prisijungimo polimerus.

— *Kondensaciniai polimerai* susidaro, kai nuo monomerų atskyla vanduo ar kitokios paprastos molekulės.

Angliavandeniai yra gamtiniai kondensaciniai polimerai. Augalų ir gyvūnų energijos šaltinis yra krakmolas bei glikogenas. Celiuliozė — augalinė medžiaga, sudaryta iš cukraus molekulių vienetų. Pluoštai yra sintetiniai, linijiniai kondensaciniai polimerai. *Poliamidų pluoštų* grandinėms būdingi amidiniai ryšiai, kurie atsiranda atskilus vienai vandens molekulei iš rūgšties karboksilo grupės OH grupės ir amino H. Tipiškas šios rūšies pluoštas yra nailonas. Po dešimties polimerų tyrinėjimo metų, 1923 m. V. H. Karozersui pavyko iš adipino rūgšties ir heksametildiamino susintetinti nailoną 66. *Poliesteriniuose pluoštuose* tarp pagrindinių sudedamųjų dalių egzistuoja esterinis ryšys, susidarantis atskylant vandens molekulei, kurią sudaro karboninės rūgšties OH grupė ir alkoholio H. Tačiau galimi ir kiti ryšių susidarymo būdai. Karozersas pirmasis susidomėjo poliesteriais, o vėliau ir poliamidais. Tipiški poliesteriniai pluoštai yra tokie, kurie gaunami iš tereftalio rūgšties ir etilenoglikolio. Prekyboje (Vokietijoje) jie vadinami taip: diolenas, trevira, terilenas ir t. t.

Poliesterių grupės susiūti kondensaciniai polimerai vadinami *alkilinėmis dervomis* ir susidaro dikarboninių rūgščių (arba jų anhidridų) kondensacijos su daugiahidroksiliais alkoholiais metu. Gliftaliai, ftalio rūgšties anhidrido ir glicerino dariniai, naudojami dažams gaminti.

— *Prisijungimo polimerai* atsiranda prisijungus nesočiojo monomero molekulėms. Empirinė polimero formulė yra tokia pati, kaip ir monomero.

Kaučiukas yra izopreno arba 2-metil-butadieno prisijungimo polimeras, *sintetinis kaučiukas*, arba *neoprenas*, — 2-chlor-butadieno polimeras.

Kadangi polimerų grandinės gali išsitempti, tuo pačiu keisdamos savo padėtį, kaučiukas yra elastingas. Mechaninės *gamtinio kaučiuko* savybės pagerinamos vulkanizuojant (prisijungia siera).

Etenas (arba *etilenas*) ir *propilenas* yra naftos krekingo produktai, kurie polimerizuojasi į *polietileną* arba *polieteną* ir *polipropileną*, prisotinant dvigubus anglies atomų ryšius. Šios medžiagos naudojamos vamzdžių, indų gamybai, pramoniniams bei buitiniams tikslams.

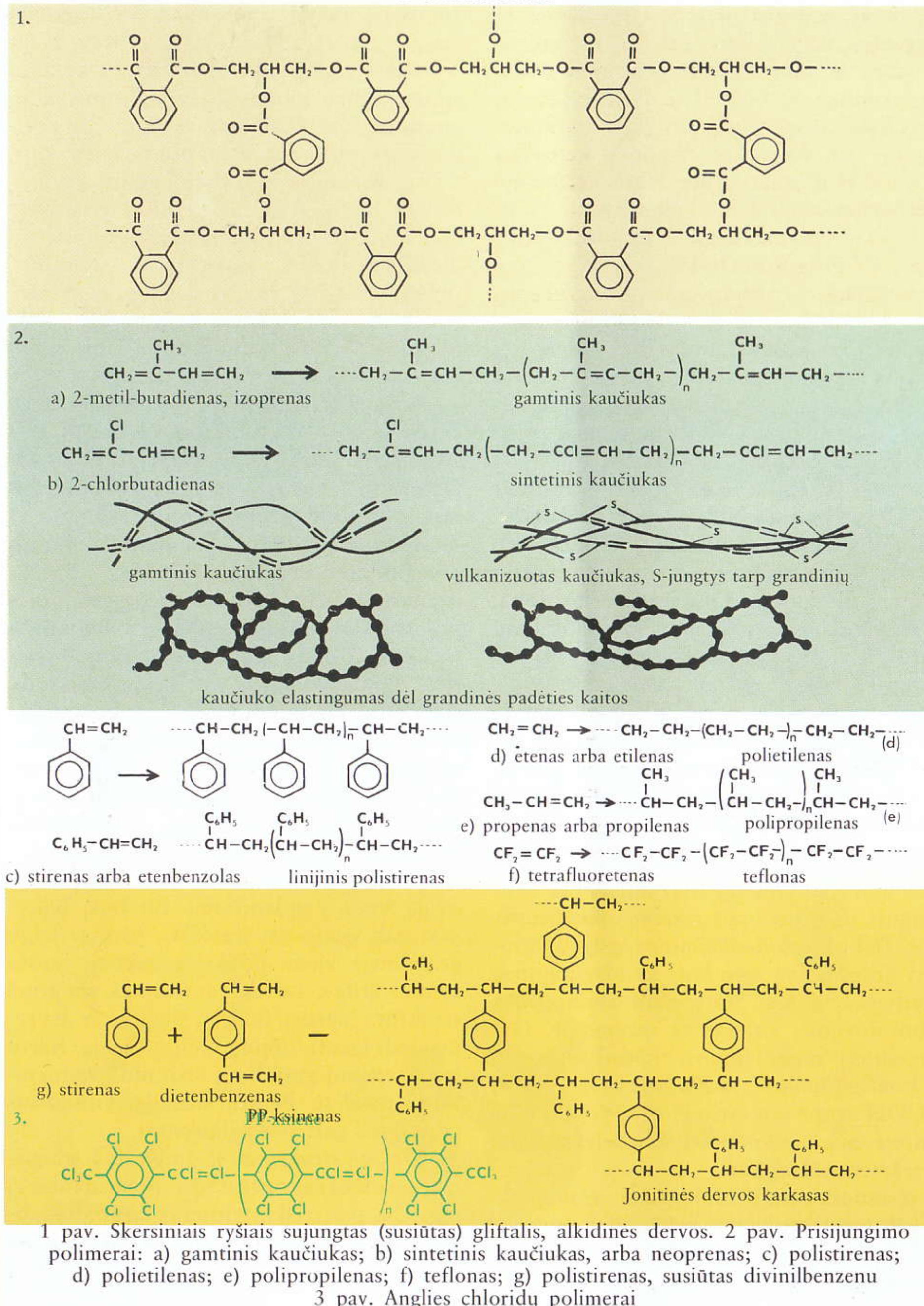
Teflonas — polimerizuotas tetrafluoretilenas, atsparus temperatūros poveikiui iki 320 °C, elektros izoliatorius.

Stirenas, arba *vinilbenzenas*, sudaro grandinės formos polimerus, kuriuos galima sujungti (susiūti) skersiniais ryšiais naudojant *p*-divinilbenzeną. Jonitinių dervų karkasą sudaro polistirenas, susiūtas *p*-divinilbenzenu.

Baltymai

Baltymai yra pagrindinės sudėtinės gyvųjų organizmų dalys, dalyvaujančios visuose gyvybiniuose procesuose. Tai svarbiausios ląstelės dalys, tačiau baltymai gali būti ir kaip atskiros molekulės. Tai be galo kompleksiškos milžiniškos molekulės, o jų molekulinė masė svyruoja nuo 10 000 iki

Polimerai



1 pav. Skersiniais ryšiais sujungtas (susiūtas) gliftalis, alkidinės dervos. 2 pav. Prisijungimo polimerai: a) gamtinis kaučiukas; b) sintetinis kaučiukas, arba neoprenas; c) polistirenas; d) polietilenas; e) polipropilenas; f) teflonas; g) polistirenas, susiūtas divinilbenzenu
3 pav. Anglies chloridų polimerai

kelių milijonų. Visi baltymai sudaryti iš C, H, O, N, o dažnai ir iš S. Hidrolizuojant baltymus, dalyvaujant rūgštims ir bazėms, susidaro α-aminorūgštys (geriausias būdas — virinimas su 6N HCl). Iš baltymų galima išskirti 24 α-aminorūgštis. α-aminorūgštys yra molekulės, turinčios karboksilo COOH ir aminogrupę NH_2, kurios abi prisijungusios prie α-anglies atomo (karboksilo grupės atžvilgiu). Jų bendra formulė $RCH(NH_2)COOH$.

Paprasčiausioji aminorūgštis yra glicinas, arba glikokolis, kai R = H. Kitų rūgščių atveju R yra kaskart vis kitokia grupė. Kai kurios α-aminorūgštys, pvz., glutamo rūgštis, turi po antrą karboksilo grupę; kitos, pvz., lizinas, — antrą aminogrupę. Cistinas ir cisteinas turi sieros.

Kadangi α-aminorūgštys turi rūgštines COOH ir bazines NH_2 grupes, jos pasižymi amfoterinėmis savybėmis. Todėl, reaguodamos su bazėmis, jos veikia kaip rūgštys, t. y. atiduoda COOH grupės protoną, o reaguodamos su rūgštimis, veikia kaip bazės, t. y. prisijungia protoną prie N. Kadangi karboksilo grupė pakankamai rūgštinė, o amino — pakankamai bazinė, COOH protonas peršoka į NH_2 grupę, todėl abi grupės yra molekulėje jonizuotos. α-aminorūgščių vidinė jonizacijos forma vadinama beta forma ir užrašoma taip: $RCH—(NH_3^+)COO^-$. Karboksilo grupės atžvilgiu (išskyrus gliciną) anglis čia susijungusi su keturiomis skirtingomis grupėmis. Dėl to kiekviena aminorūgštis gali turėti du optinius izomerus su priešingomis konfigūracijomis. Sintetinant aminorūgštį laboratorijoje, gaunamas racematas. Gyvuosiuose organizmuose aptinkamos tik L konfigūracijos aminorūgštys, kurių COOH grupė yra viršuje, o NH_2 grupė — kairėje. Šių L-α-aminorūgščių selektyvumo priežastis nežinoma.

D-α-aminorūgštys biologiškai neaktyvios ir gali turėti trukdantį bei žalingą poveikį. Baltymai yra kondensacijos polimerai L-α-aminorūgščių, kurios peptidiniais ryšiais suformuoja ilgas grandines. Toks amidinis ryšys atsiranda, kai atskyla vanduo, kurį sudaro NH_2 grupės H ir COOH grupės OH. Peptidai yra kelių aminorūgščių junginiai. Priklausomai nuo aminorūgščių skaičiaus skiriami dipeptidai, tripeptidai ir t. t. iki polipeptidų. Peptidai gali susidaryti ir dalinės baltymų hidrolizės metu. Atskiras peptidų grandines gali sujungti L-α-aminorūgšties cisteino disulfido tilteliai. Sudarytų iš α-aminorūgščių baltymų yra labai daug, o jų įvairovė, įskaitant įvairias konfigūracijas, — begalinė. Norint išsamiai apibūdinti baltymą, žinotini bent trys aspektai:

— *Pirminė struktūra.* Tai jo α-aminorūgščių sudėtis ir seka. Žinomos daugelį baltymų sudarančios aminorūgštys, tačiau nežinoma jų seka, t. y. jų ryšių pobūdis. Žinoma insulino aminorūgščių seka.

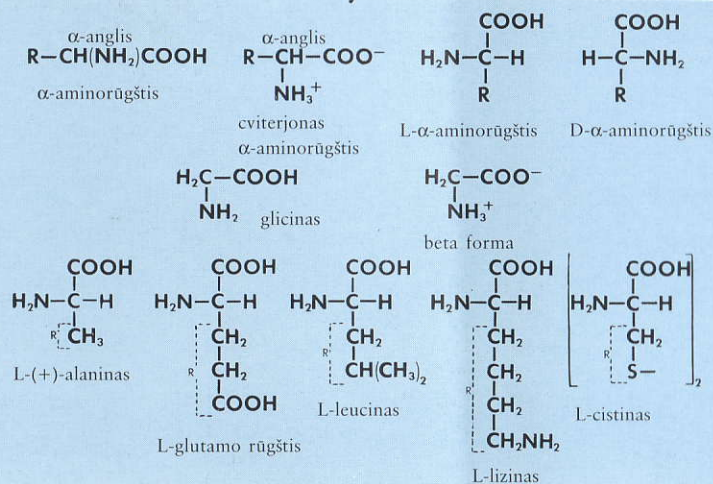
— *Antrinė struktūra.* Tai baltymo konfigūracija arba erdvinė struktūra.

α-aminorūgščių polipeptidinės grandinės yra spiralės formos, taigi yra helikoido (sraigto) formos. Tuo pačiu galimos įvairios konfigūracijos, pvz., α-helikoido struktūra. Tokia yra vilnos keratino struktūra, o vijų susidarymą sąlygoja vienos aminorūgšties N—H bei kitos aminorūgšties C = O grupės O vidiniai tarpmolekuliniai vandeniliniai ryšiai (pavaizduota punktyrinėmis linijomis, žr. 4 pav.).

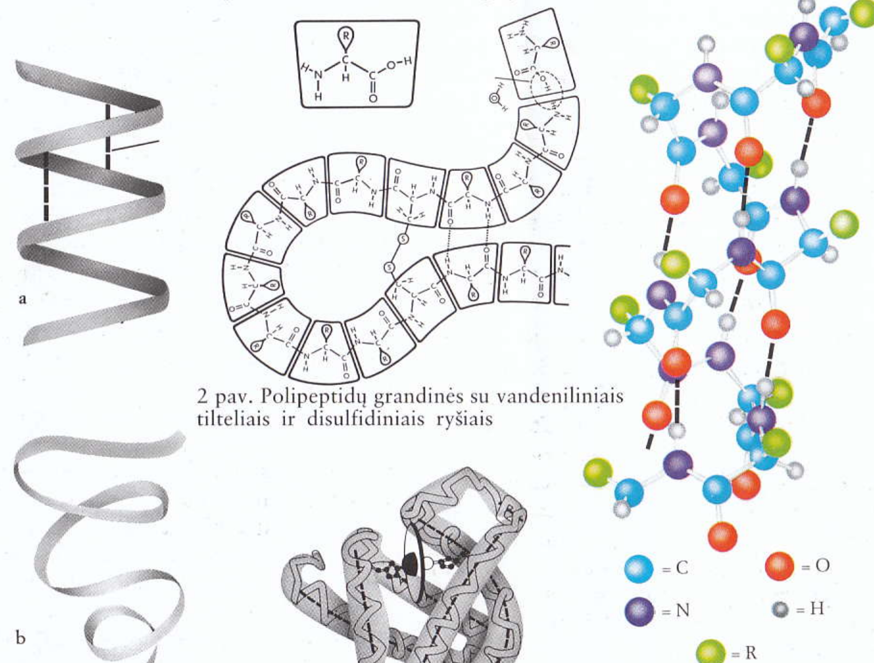
Kita R grupės dalis išsidėsčiusi šone. Suardžius šiuos vandenilinius tiltelius, baltymas gali įgauti savarankišką formą. Jeigu grandinėje viena po kitos eina to paties krūvio sritys, tai dėl atostūmio sraigtinė struktūra darosi mažiau stabili, ir baltymai gali įgauti linijinę konfigūraciją. Kartu tarp gretimų grandinių atsiranda vandeniliniai tilteliai. Be to, šios išsivyniojusios grandinės gali ir susilankstyti.

— *Tretinė struktūra.* Ji apibūdina sraigtinės struktūros susisukimą ir susilankstymą. Čia pasireiškia vidiniai tarpmolekuliniai vandeniliniai tilteliai, elektrostatinės bei van der Valso jėgos ir t. t.

Baltymai



1 pav. Kai kurios α-aminorūgštys



2 pav. Polipeptidų grandinės su vandeniliniais tilteliais ir disulfidiniais ryšiais

3 pav. Galimos baltymų konfigūracijos:
a) sraigtinė forma;
b) išsivyniojusi forma;

4 pav. Tretinė baltymo struktūra: mioglobinas

5 pav. α-helikoido dalis: punktyrinėmis linijomis pažymėti vandeniliniai tilteliai

TERMINŲ RODYKLĖ

ILIUSTRACIJŲ RODYKLĖ